ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 5 (1951)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

International journal dealing with every branch of analytical chemistry
Revue internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique
Internationale Zeitschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie

Organe Officiel de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée

Appointed to publish the official communications issued by the Section of Analytical Chemistry of the International Union of Pure and Applied Chemistry

Editor

PAUL-E. WENGER (*Geneva*)

Assistant Editors

F. BURRIEL-MARTI, *Madrid*
G. CHARLOT, *Paris*
S. CLAESSON, *Upsala*
C. DUVAL, *Paris*
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Bruxelles*
R. FLATT, *Lausanne*
J. GILLIS, *Gand*
T. P. HILDITCH, *Liverpool*
M. JEAN, *Paris*
E. LECLERC, *Liège*
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ, *Brno*
H. A. J. PIETERS, *Geleen*
N. STRAFFORD, *Manchester*
A. TISELIUS, *Upsala*
F. WOKES, *London*
J. H. YOE, *Charlottesville*

VOL. 5 1951

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY.

NEW YORK AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 5, p. 1—612, 1951

REPRINTED IN THE NETHERLANDS BY
KRIPS REPRINT COMPANY

ESSAIS D'AMPÉROMÉTRIE ET DE POTENTIOMÉTRIE PAR ÉLECTROLYSE

par

Mme COLETTE BERTIN

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (Professeur G. CHARLOT), *Paris* (*France*)

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le tracé de la courbe de l'intensité du courant i en fonction du potentiel de l'électrode ε_c est effectué au cours de l'électrolyse d'une solution oxydo-réductrice.

Lorsque le potentiel ε_c est égal au potentiel d'équilibre de la solution, aucun courant ne passe (point E_0, Fig. 1). Lorsque ε_c devient inférieur à E_0, l'oxydant est réduit; la vitesse de décharge des ions sur l'électrode limite d'abord le phénomène (jusqu'en A). L'intensité du courant est ensuite limitée par leur vitesse d'arrivée sur l'électrode par migration et par diffusion.

Lorsque ε_c est supérieur à E_0, le réducteur est oxydé.

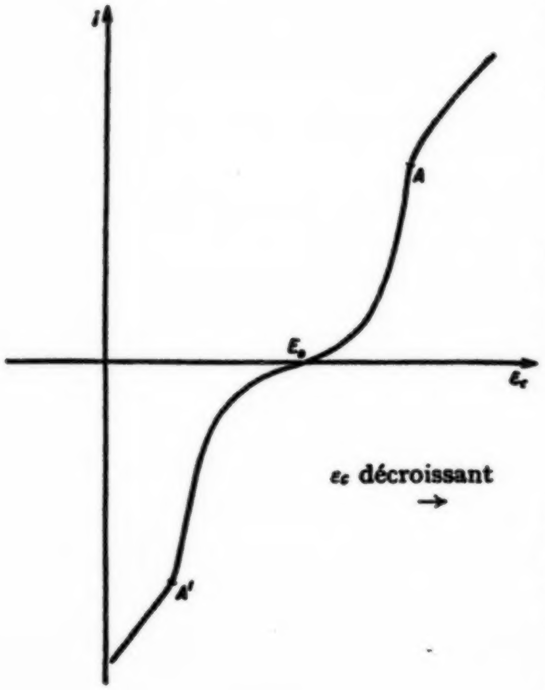


Fig. 1

Bibliographie p. 26.

Equation de la courbe

Lorsque la vitesse de décharge des ions est le phénomène le plus lent, l'intensité du courant due à la réduction des ions oxydants au cours de la réaction: $Ox + e \rightarrow Red$, est égale à:

$$i = k\,|Ox_0|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_c} \qquad (1)$$

$|Ox_0|$ activité de l'ion oxydant dans la masse de la solution
k constante de vitesse
α coefficient d'activation.

Cette relation a été établie expérimentalement[1-3] et grâce à la théorie de BOLTZMANN[4-7].

L'intensité du courant mesurée est la somme algébrique des intensités de courants dues à l'oxydant qui se réduit et au réducteur qui s'oxyde:

$$i = k\,|Ox_o|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_e} - k'\,|Red_o|\,e^{+\frac{\beta F}{RT}\varepsilon_e} \qquad (2)$$

avec $\alpha + \beta = 1$ pour $i = 0$

L'expérience ne vérifie pas toujours cette équation, comme on le verra plus loin.

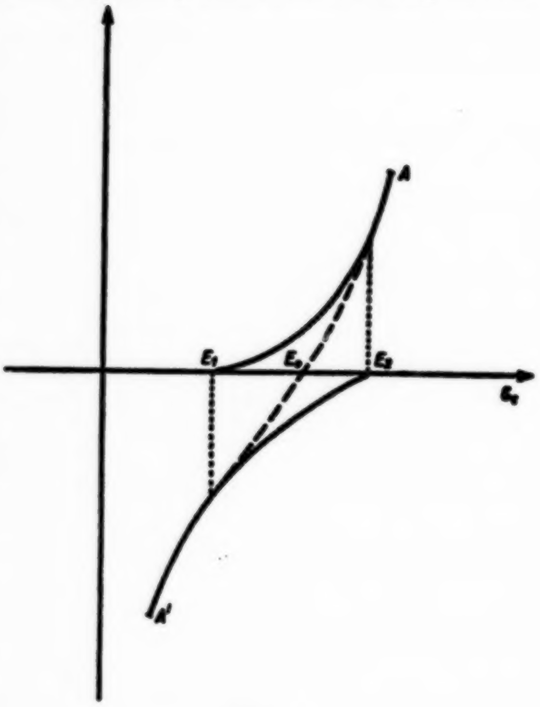


Fig. 2

Les courbes relatives aux deux termes de l'équation (2) peuvent se disposer l'une par rapport à l'autre comme l'indique la *Figure 2*: entre les potentiels E_1 et E_2, les vitesses de réduction et d'oxydation des ions à l'électrode sont du même ordre de grandeur; lorsque ces vitesses sont égales, l'intensité du courant mesurée est nulle et le potentiel est E_0. En dehors du domaine de potentiel E_1E_2, l'un des deux termes devient négligeable devant l'autre; au-delà de E_2, par exemple, l'intensité du courant mesurée est égale à l'intensité du courant de réduction de l'ion oxydant, donnée par la relation (1).

Les courbes relatives aux deux termes de l'équation (2) peuvent se disposer aussi, l'une part rapport à l'autre, comme l'indique la *Figure 3*: il n'existe apparemment aucun domaine de potentiel où les vitesses de réduction et d'oxydation soient du même ordre de grandeur; l'un des deux termes est toujours négligeable par rapport à l'autre. Au-delà de E_1, par exemple, le courant est dû uniquement à la réduction de l'ion oxydant (relation (1)).

Le tracé de la courbe d'électrolyse, s'il est possible, est donc intéressant dans les deux cas, puisque intensité de courant et potentiel sont liés à l'activité $|Ox_o|$.

Application à l'analyse des réactions

Si la relation (1), qui relie i, $|Ox_o|$, et ε_e est suivie, le tracé de la courbe permet, en principe:

1) de caractériser un corps et d'étudier la réaction:

$$Ox + e \rightleftarrows Red$$

(détermination de α, k).

Bibliographie p. 26.

2) de déterminer les coefficients d'une réaction et la constante d'un équilibre; on peut suivre la concentration de l'ion *Ox* en présence d'ions complexants, par exemple:

$$Ox + bB \rightleftarrows OxB_b \text{ avec } K_{Ox} = \frac{|Ox||B|^b}{|OxB_b|}$$

3) de suivre la concentration de l'ion oxydant en fonction du temps (réaction lente) ou au cours de l'addition d'un réactif (dosage) et d'étudier les problèmes nécessitant la connaissance d'une concentration.

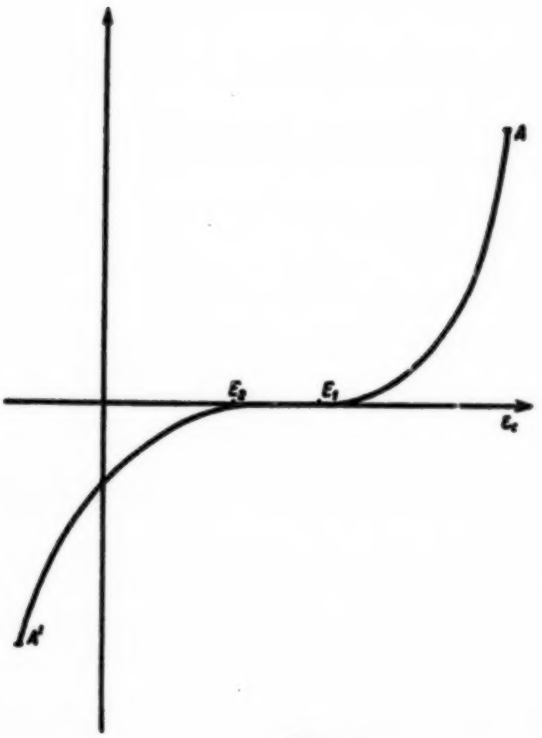


Fig. 3

APPLICATIONS AMPÉROMÉTRIQUES

Si la relation (1) est vérifiée dans un certain domaine de potentiel, l'intensité de courant est proportionnelle à l'activité de l'ion oxydant, à potentiel constant:

$$i = k_1|Ox_o|$$

On dispose ainsi d'une méthode ampérométrique analogue aux méthodes où la grandeur mesurée est une fonction linéaire de la concentration. Elle offre un moyen simple d'analyse des solutions[8].

On peut suivre la valeur de i en fonction du temps ou au cours de l'addition d'un réactif de l'ion oxydant, et déterminer par suite les coefficients de la réaction et la constante d'équilibre d'un acide, d'un complexe ou le produit de solubilité d'un précipité.

Si la réaction de formation de l'ion complexe OxB_b, par exemple, est quantitative, la courbe $i = f$ (ml de B ajoutés) est représentée par deux droites MN et NP, se coupant au point équivalent d'abscisse $b|Ox_o|$.

Si, seul, Ox est électro-actif, NP coïncide avec l'axe des abscisses (Fig. 4). Si le réactif B est électro-réductible, l'excès de B produit un courant proportionnel à l'activité de B: $i = k'_1|B|$; l'inclinaison des droites dépend des valeurs de k_1 et k'_1 (Fig. 4 — courbe en pointillé).

Si la réaction n'est pas quantitative, la courbe est située à l'intérieur de l'angle MNP, MN et NP sont les tangentes à l'origine de la courbe et pour un excès

Bibliographie p. 26.

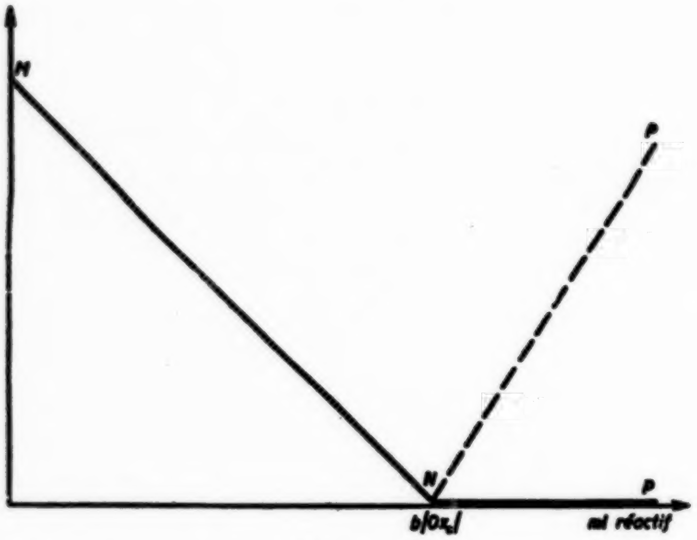


Fig. 4

important de réactif. L'intersection des deux droites donne le point équivalent, dans le cas d'un seul complexe[8].

Précautions

— S'il y a plusieurs ions ou molécules susceptibles d'être électrolysées au potentiel imposé, l'intensité de courant mesurée est égale à la somme algébrique des différentes intensités de courant de réduction ou d'oxydation.

— L'intensité du courant i doit être faible pour que la concentration de l'oxydant, C_{Ox_0}, soit considérée comme constante durant la mesure, en particulier au voisinage du point équivalent où C_{Ox_0} devient petite.

— Il faut éviter de diluer la solution au cours de l'addition du réactif; celui-ci doit être ajouté en solution concentrée, si on effectue la correction de dilution, ou de façon discontinue, en amenant à volume constant à chaque essai.

— Le potentiel ε_e doit être constant durant la mesure. Une faible variation ε_e entraîne une erreur relative importante sur le courant car i varie exponentiellement en fonction du potentiel:

$$-\frac{\alpha F}{RT}\,\mathrm{d}\varepsilon_e = \frac{\mathrm{d}i}{i}$$

On s'arrange, habituellement, en ampérométrie polarographique, pour que le régime de diffusion s'établisse entre le voisinage de l'électrode et le reste de la solution; dans ces conditions, le courant de diffusion est proportionnel à la concentration dans la solution de l'ion électrolysé, à un potentiel convenablement

Bibliographie p. 26.

fixé; mais ce dernier peut varier sensiblement sans que le courant varie. Lorsque l'ampérométrie polarographique est effectuée avec une microélectrode de platine tournante, il n'est pas toujours sûr que le régime de diffusion soit établi, étant donnée l'agitation de la solution autour de l'électrode; il se peut que, dans certains cas, ce soit la vitesse de décharge des ions qui limite le passage du courant. Les résultats n'en sont pas affectés puisque, dans les deux cas, les intensités de courant sont proportionnelles à la concentration, mais l'interprétation théorique diffère.

— La température doit être constante durant la mesure: le terme $\frac{aF}{RT}$ et surtout la constante de vitesse k de la relation (1) varient avec la température.

— En l'absence d'ions oxydants, il existe un courant, appelé courant résiduel, dû probablement aux impuretés de la solution ou du métal de l'électrode.

En présence des ions oxydants, on ne sait si l'intensité de ce courant s'ajoute ou non à l'intensité du courant de réduction; aussi la position de la droite MN n'est définie qu'à une translation près, égale à la valeur du courant résiduel pour ε_c. Comme l'intensité du courant résiduel n'est pas stable, dans les expériences décrites plus loin, il est impossible de fixer l'inclinaison de la droite NP avec certitude donc l'intersection N. Il faut alors que le courant résiduel soit négligeable devant la portion MN; NP se confond pratiquement avec l'axe des abscisses et la position de N est bien définie.

Pour connaître la valeur de $|Ox_o|$ en chaque point, il est préférable de faire un étalonnage $i = f(|Ox_o|)$ au même potentiel ε_c.

APPLICATIONS POTENTIOMÉTRIQUES

Si la relation (1) est vérifiée dans un certain domaine d'intensité de courant, le potentiel est fonction linéaire du logarithme de l'activité $|Ox_o|$, à intensité de courant constante:

$$\varepsilon_c = \frac{RT}{aF} \log_e |Ox_o| + C^{te}$$

On dispose ainsi d'un moyen d'analyser les solutions [8]. On peut suivre la variation de ε_c au cours du temps ou au cours de l'addition d'un réactif donnant le complexe OxB_b, entre autres exemples. Si cette réaction est quantitative, la courbe est de la forme:

$$\varepsilon_c = k_2 . \log \left(1 - \frac{y}{b}\right) |Ox_o| \qquad \text{(Fig. 5)}$$

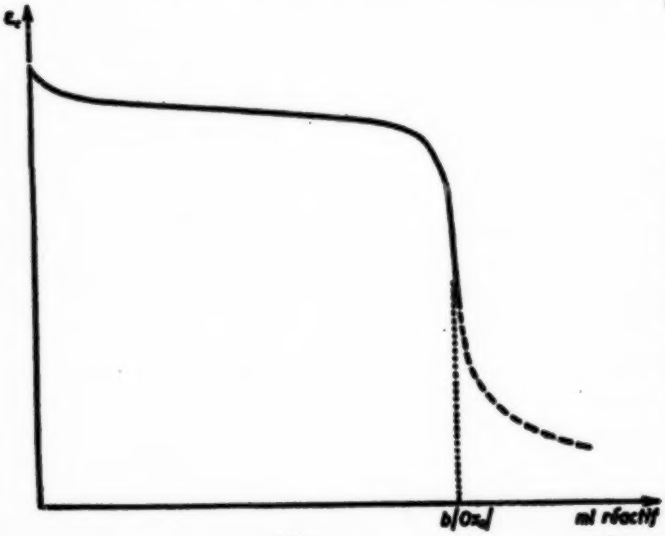


Fig. 5

Bibliographie p. 26.

une brusque variation de potentiel a lieu au point équivalent, ce qui donne le coefficient *b*[8].

Après le point équivalent, la concentration de l'ion oxydant est très petite; le courant dont l'intensité est maintenue constante, est alors dû à la réduction d'un autre oxydant contenu dans la solution ou du solvant lui-même. Il n'est pas nécessaire de tracer cette portion de courbe pour déterminer *b*.

Si la réaction n'est pas quantitative, il reste une concentration suffisante de *Ox* pour que le potentiel soit bien défini tout le long de la courbe. La comparaison avec le potentiel à l'origine permet le calcul de la concentration C_{Ox_0} en chaque point de la courbe et le calcul de la constante d'équilibre.

Précautions

— Si plusieurs ions ou molécules sont susceptibles d'être électrolysés en même temps, le potentiel mesuré est une fonction compliquée des logarithmes de leurs activités; il faut éviter cet inconvénient par un choix convenable des conditions d'électrolyse.

— De même qu'en ampérométrie, les appareils de mesure de l'intensité du courant et du potentiel doivent avoir une sensibilité suffisamment grande pour que l'erreur due à l'appareillage soit négligeable devant l'erreur inhérente à la méthode; les erreurs di et dε_c sont liées par:

$$-\frac{\alpha F}{RT}\,\mathrm{d}\varepsilon_c = \frac{\mathrm{d}i}{i}$$

— Pour que les concentrations ne varient pas, l'intensité du courant doit être petite.

— Le volume de la solution ne doit pas changer.

— La température doit rester constante durant la mesure.

— Si le courant résiduel s'ajoute au courant de réduction de l'oxydant, il fausse les valeurs de potentiels, puisqu'il varie lorsque ε_c varie: la valeur du potentiel à l'origine n'est pas utilisable pour calculer $|Ox_0|$ en chaque point; une courbe d'étalonnage $\varepsilon_c = f(|Ox_0|)$ tracée au même i est nécessaire.

Dans le cas d'une réaction quantitative, la valeur de *b* est facile à déterminer par la brusque variation de potentiel au point équivalent, même si les valeurs de potentiel au-delà de ce point sont instables.

C'est un avantage sur l'ampérométrie où la valeur de *b* est donnée par l'intersection de deux droites pas toujours bien définies.

DIFFÉRENCE AVEC LA POTENTIOMÉTRIE CLASSIQUE ET LA POLAROGRAPHIE

La potentiométrie classique utilise les mesures de potentiel de la solution oxydo-réductrice à courant nul; les activités des ions oxydants et réducteurs et le potentiel sont liés par la relation:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F}\log_e\frac{|Ox_0|}{|Red_0|}$$

Bibliographie p. 26.

La mesure n'est possible, en général, que lorsque le système échange rapidement ses électrons avec l'électrode (Fig. 2). Si l'échange est lent (Fig. 3), les résultats sont difficiles à obtenir et à interpréter[9].

En polarographie, la solution oxydo-réductrice est électrolysée dans des conditions particulières: les ions oxydants et réducteurs arrivent à l'électrode uniquement par diffusion et c'est la vitesse de diffusion qui limite le passage du courant. L'équation de la courbe polarographique est seulement utilisable lorsque les vitesses d'échange des électrons du système avec l'électrode sont grandes (Fig. 2). En présence d'un réactif donnant des complexes avec les ions oxydants et réducteurs, la valeur du potentiel de demi-vague varie. On peut obtenir les constantes d'équilibre des complexes et les coefficients des réactions uniquement dans le cas où toutes les conditions suivantes sont réunies:

— les vitesses d'échange des électrons à l'électrode doivent être grandes et les réactions de dissociation des complexes en leurs ions infiniment rapides.

— les réactions de formation des complexes doivent être quantitatives et la solution doit être fortement tamponnée vis-à-vis de l'ion complexant.

L'emploi de la potentiométrie et surtout de la polarographie comme méthodes d'analyse des solutions est donc limité.

Au contraire, l'interprétation de la courbe d'électrolyse, lorsque la vitesse de décharge des ions limite l'intensité du courant, est en principe possible, que les vitesses d'échange des électrons de l'oxydant et du réducteur avec l'électrode soient ou non du même ordre de grandeur (Fig. 2 et Fig. 3). De plus, si l'intensité du courant est faible, la variation des concentrations de l'oxydant et du réducteur est négligeable au cours de l'électrolyse et si l'on évite la polarisation de concentration autour de l'électrode par agitation de la solution, les équilibres existant dans la solution sont très peu déplacés. L'intensité de courant est par suite, proportionnelle à l'activité de l'oxydant dans la solution, $[Ox_o]$.

En principe, tous les systèmes appelés „réversibles" ou „irréversibles" peuvent être étudiés ainsi, par réduction ou par oxydation, en présence d'ions complexes ou d'un excès d'électrolyte indifférent, en solution concentrée ou diluée.

INCONVÉNIENTS DE LA MÉTHODE

1) *Courant résiduel*

Dans nos expériences avec électrode de platine tournante, l'intensité du courant résiduel est mal déterminée. Elle ne peut être négligée dans le cas de solutions ferriques lorsque la concentration $C_{Fe^{+3}}$ devient de l'ordre de $10^{-5}M$ (voir page 10). La méthode ne permet pas d'atteindre des concentrations inférieures à ces valeurs donc de calculer la constante d'équilibre d'un complexe stable; par contre, la détermination de B est très facile; des dosages par ampérométrie ou par potentiométrie peuvent être faits dans ces conditions. Si le complexe est peu stable, à la fois b et K_{Ox} peuvent être déduits de la mesure de C_{Ox_o}.

2) *Electrode indicatrice*

L'électrode de platine poli a été utilisée dans un domaine de potentiel compris entre +0.1 V et +0.8 V par rapport à l'électrode au calomel-chlorure de potassium saturé; elle présente de nombreux inconvénients, en particulier catalyse de certaines réactions à sa surface. Sa surface peut varier en cours d'expérience. Or la relation (1) est valable pour une électrode donnée dont la surface est constante; si celle-ci varie, k varie et les résultats ne sont pas interprétables.

Aussi le problème essentiel à résoudre est le choix de l'électrode.

Des électrodes de graphite, carborandum (SiC), ou magnétite (Fe_3O_4 naturel) donneraient peut être des résultats plus reproductibles que l'électrode de platine. Pour un potentiel inférieur à +0.1 V, l'électrode de mercure est utilisable et l'on peut supposer qu'elle donne des bons résultats comme en polarographie car sa surface peut rester toujours identique à elle-même.

3) *Vérification expérimentale de la relation* (1)

Cette loi n'est pas toujours vérifiée pour différentes raisons:

— La valeur de α varie quand $|Ox_o|$ varie (voir page 13).

— Les ions réducteurs sont oxydés dans le domaine de potentiel où les ions oxydants sont réduits; on peut en tenir compte dans un terme correctif[7].

— L'exposant de $|Ox_o|$ est différent de 1[2,3].

Lorsque la loi n'est pas vérifiée, on peut cependant tracer le réseau de courbes $i = f(\varepsilon_c)$ pour différentes concentrations de l'oxydant et en tirer une relation empirique entre i, ε_c, et $|Ox_o|$.

Même si l'intérêt de la méthode est diminué, elle est cependant utilisable pour l'analyse des solutions; des courbes d'étalonnage sont employées couramment, en colorimétrie par exemple.

APPLICATION À L'ÉTUDE DE L'ION FERRIQUE

Soit le système: $Fe^{+3} + e \rightleftarrows Fe^{+2}$. Des solutions acides de fer ferrique ont été réduites sur électrode de platine tournante; la courbe $i = f(\varepsilon_c)$ a été tracée et nous avons cherché à vérifier la relation (1):

$$i = k|Fe^{+3}|e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_c}$$

et en particulier la proportionnalité de i à l'activité $|Fe^{+3}|$.

Montage

La pile est constituée par:

Electrode Pt tournante	Solution ferrique	Pont à ClO_4Na *M*	Pont à ClK sat.	Electrode au calomel

Elle est mise en opposition avec un potentiomètre P (Fig. 6, A).

Bibliographie p. 26.

L'intensité du courant i est déterminée au moyen d'un galvanomètre SEFRAM à plusieurs sensibilités permettant de mesurer depuis $5 \cdot 10^{-3}$ µA jusqu'à 1500 µA.

Le potentiel est mesuré par une méthode potentiométrique de zéro, par rapport à une électrode au calomel-chlorure de potassium saturé, reliée par un pont de gélose à la solution oxydante au voisinage de l'électrode de platine (Fig. 6. B). Le potentiel de cette électrode est pris pour origine des potentiels.

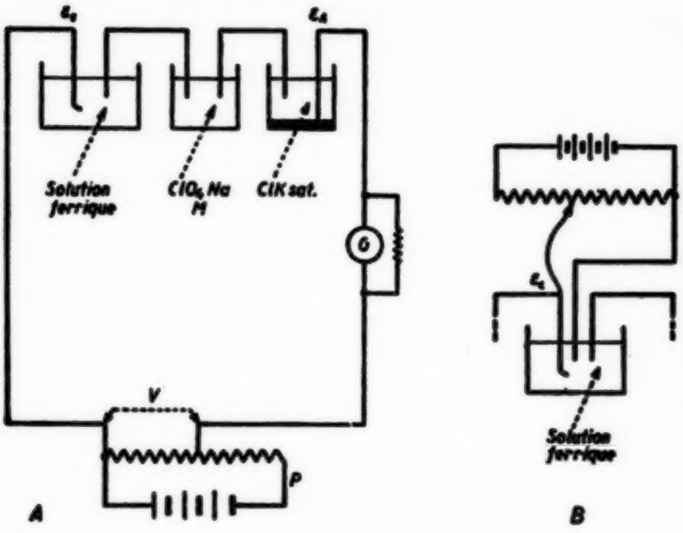


Fig. 6

Comme il passe dans la solution oxydante un courant d'intensité i et que la résistance de la solution entre les deux électrodes est r, la chute de potentiel mesurée est égale à: $\varepsilon_e + ri$. La chute ohmique est négligeable devant ε_e pour des intensités de l'ordre de 100 µA.

Par le même dispositif, la différence de potentiel entre les deux électrodes au calomel a été mesurée. Elle est égale à: $-\varepsilon_A + Ri$, R étant la résistance des ponts (tubes en U remplis de solution de ClK ou de ClO_4Na et bouchés à chaque extrémité par des tampons de papier filtre pour éviter la diffusion) et de la solution entre les deux électrodes; R n'est nullement négligeable et la courbe $Ri = f(i)$ a été construite au cours de quelques expériences. La valeur de R en est déduite: $R = 6070$ ohms.

Etant donné l'importance de R, on voit qu'il est beaucoup plus précis de déterminer ε_A par méthode de zéro que de déduire ε_e de la mesure de V, différence de potentiel aux bornes du potentiomètre P, en lui retranchant la chute ohmique du circuit qu'il est difficile d'évaluer avec précision.

Précision des mesures. La sensibilité du potentiomètre est de *I mV*.

$$d\varepsilon_e = 10^{-3} = \frac{RT}{\alpha F}\,\frac{di}{i} = 0.059 \times 0.43\,\frac{di}{i}$$

En supposant $\alpha = 1$:

$$\frac{di}{i} = \frac{4}{100}$$

Pour un courant supérieur à 0.062 µA, l'intensité est déterminée au moyen du

Bibliographie p. 26.

galvanomètre à mieux de 4/100 près; c'est donc la sensibilité du potentiomètre qui limite la précision des mesures.

Electrode de platine

C'est un fil de platine de 0.05 cm de diamètre et 0.5 cm de longueur fixé horizontalement à un tube de verre vertical, rempli de mercure assurant le contact électrique.

La polarisation de concentration autour de l'électrode est évitée par rotation du tube autour de son axe à la vitesse de 600 tours/minute; la solution en contact avec l'électrode est ainsi toujours renouvelée. La densité de courant est au plus de l'ordre de:

$$\frac{i}{s} = \frac{100\cdot 10^{-6}\cdot 4}{0.5\cdot 0.05\cdot \pi} = 1.3\cdot 10^{-3}\ \mathrm{A/cm^2}$$

Nettoyage de l'électrode. Il y a adsorption probable de Fe^{+2} lorsque l'électrode est portée à un potentiel très négatif; les courbes obtenues après avoir polarisé négativement l'électrode se déplacent de plus en plus vers les potentiels négatifs[2,3]. Le décapage au moyen de papier abrasif très fin entraîne les ions adsorbés, mais modifie la surface. En portant l'électrode à des potentiels successivement élevés (3 V) et bas (—3 V) pendant plusieurs minutes dans l'eau distillée, on peut espérer réaliser une oxydation et une réduction de tous les ions adsorbés, mais les résultats obtenus après ce nettoyage ne sont pas toujours reproductibles. Ces difficultés ont déjà été rencontrées par de nombreux auteurs[10].

Pour éviter toute polarisation préalable de l'électrode, le tracé de la courbe $i = f(\varepsilon_c)$ est effectué en démarrant toujours de la valeur du potentiel E_0 à courant nul et en faisant décroître ε_c. Dans ces conditions, les courbes sont reproductibles à 10 mV près, bien que sur chaque courbe, le potentiel soit stable à 1 mV près.

Courant résiduel

Les essais contiennent de l'acide de concentration 10^{-1} M destiné à maintenir le pH et la force ionique constants. Les courbes $i = f(\varepsilon_c)$ relatives à des solutions de différents acides en l'absence de fer ferrique ont été tracées dans la zone de potentiel + 0.8 V à + 0.1 V environ.

Courbes 1 et 2: HCl à l'air et sous courant d'azote. $10^{-1}M$

Courbes 3 et 4: $HClO_4$ id. id. id. (Fig. 7).

L'intensité du courant résiduel diminue lentement et constamment avec le temps; le potentiel à courant nul est mal déterminé.

L'acide perchlorique ou les impuretées qu'il contient sont réduits légérement sur le platine puisque les courbes 3 et 4 se situent au-dessous des courbes 1 et 2, respectivement.

En présence d'une concentration de fer ferrique supérieure à $5\cdot 10^{-5}$ M, i et ε_c sont parfaitement stables.

Bibliographie p. 26.

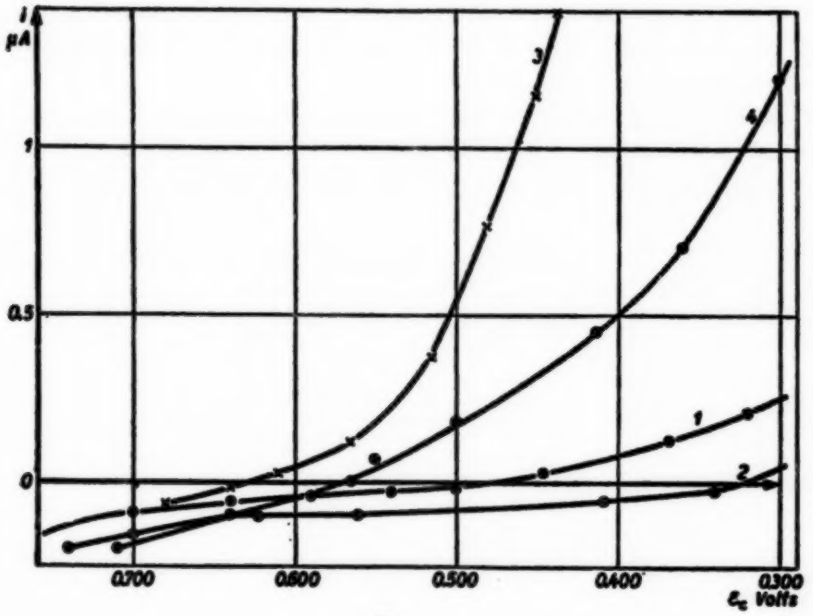


Fig. 7

Supposons que le courant soit produit par les impuretés contenues dans la solution. L'intensité du courant est plus grande si l'électrode tourne que si elle est au repos. Si du fer ferrique est ajouté à la solution, celui-ci oxyde les impuretés, ce qui fait apparaître extrêmement peu de Fe^{+2} et ne modifie donc pas notablement la composition de la solution; le courant serait probablement dû alors uniquement à la réduction de Fe^{+3} et c'est pourquoi il serait stable. Dans l'étude qui suit, l'intensité du courant résiduel, peu stable, n'a pas été retranchée de l'intensité du courant de réduction de Fe^{+3} dont les valeurs sont parfaitement stables.

On constate (courbes 2 et 4) que l'intensité du courant résiduel est plus faible lorsque la solution est débarrassée de l'oxygène qui s'y trouve à l'état dissous. Aussi les mesures ont toutes été effectuées à l'abri de l'air. L'oxygène dissous est chassé par un courant d'azote qui barbote dans les solutions durant vingt minutes avant le début des mesures et durant celles-ci.

L'azote est purifié de l'oxygène qu'il contient par barbotage dans une solution de sulfate vanadeux[11]. Celui-ci ne peut être régénéré par le zinc amalgamé directement dans les flacons laveurs, par suite du dégagement d'hydrogène (dû à l'attaque du zinc en milieu acide), qui perturberait les résultats.

Toutes les mesures sont effectuées dans un thermostat à 25° ± 0.05.

Influence de la variation de la concentration de l'ion ferrique

Les courbes $i = f(\varepsilon_c)$ ont été tracées à différentes concentrations de fer ferrique.

Si la relation (1) s'applique, on doit vérifier la loi de proportionnalité de i à $|Fe^{+3}|$ ou de ε_c à $\log |Fe^{+3}|$. Accessoirement, la valeur de α a été calculée au moyen des résultats expérimentaux.

Le fer ferrique ne donnant pas de complexe avec le perchlorate, les solutions utilisées sont perchloriques. La concentration $C_{Fe^{+3}}$ varie de $5 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-2} M. Lorsqu'elle devient inférieure à $5 \cdot 10^{-5}$ M, les valeurs de courant ne sont plus stables.

Le pH est constant; la force ionique I est sensiblement constante, étant donné l'excès d'acide perchlorique. Il a cependant été tenu compte de sa variation et les coefficients d'activité des ions sont calculés grâce à la formule suivante, valable pour $I < 0.2$:

$$\log \gamma_i = \frac{-0.50 \cdot Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0.33 \cdot \sqrt{I} . a_i \cdot 10^8}$$

Z_i, valence de l'ion i et a_i, rayon ionique exprimé en cm.

$$|Fe^{+3}| = \gamma_3 \, C_{Fe^{+3}}$$

La courbe $\varepsilon_c = f_I(\log_{10} i)$ est tracée sur la Figure 8 (en pointillé) pour chaque concentration $C_{Fe^{+3}}$. Ce ne sont pas des droites dans tout le domaine de potentiel, comme le prévoit la théorie: $\varepsilon_c = -\dfrac{RT}{\alpha F} \log_e 10 . \log_{10} i + \text{constante}$.

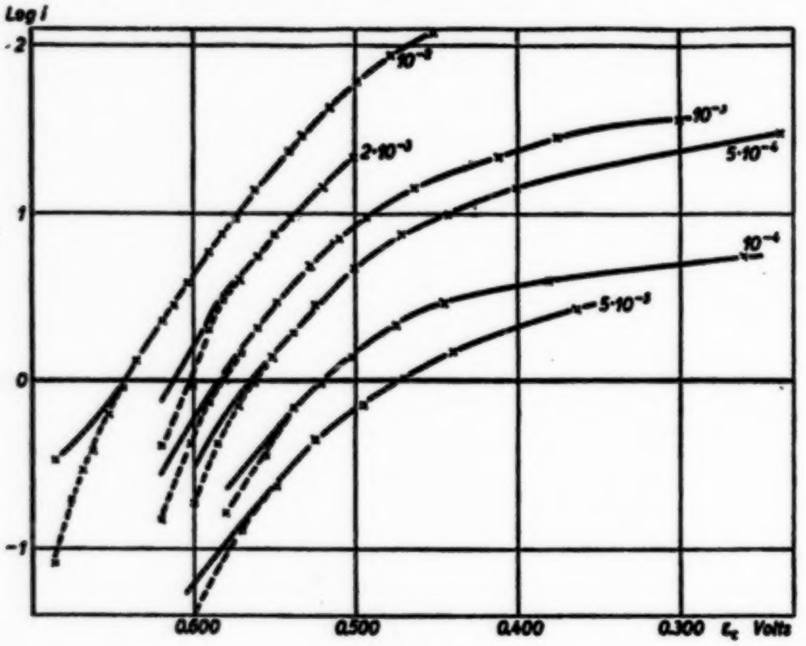


Fig. 8

Il n'y a qu'un petit domaine de potentiel où l'on peut admettre que $\log_{10} i$

Bibliographie p. 26.

varie linéairement en fonction de ε_c; ce domaine est d'autant plus large que $C_{Fe^{+3}}$ est plus grande (Tableau n° 1).

TABLEAU I

$C_{Fe^{+3}}$	10^{-2}	$2\cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5\cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5\cdot 10^{-5}$
Domaine de potentiel	à 0.535 V 0.640	0.535 à 0.580	0.535 à 0.570	0.535 à 0.560	0.535 à 0.550	0.535 à 0.550

Aux potentiels inférieurs à 0.535 V environ, la croissance de $\log_{10} i$ en fonction de ε_c est moins rapide; c'est probablement la diffusion des ions qui limite alors l'intensité du courant et non plus la vitesse de décharge des ions.

Aux potentiels élevés, le fer ferreux formé sur l'électrode par réduction du fer ferrique ou existant en solution en très faible concentration s'oxyde probablement. Par application de la formule de R. AUDUBERT[7], qui tient compte de ce phénomène, j'ai tracé les courbes:

$$\varepsilon_c = f_2 \left(\log_{10} i - \log_{10}\left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)(\varepsilon_c - E_0)F}{RT}}\right)\right)$$

en supposant $\alpha + \beta = 1$

(courbes en traits pleins, Fig. 8)

Cette correction, déjà utilisée par E. LEWARTOWICZ[13], redresse les courbes. La pente théorique des droites est:

$$\frac{RT}{\alpha F} \log_e 10 = \frac{0.059}{\alpha} \text{ à } 25°$$

L'expérience fournit une valeur moyenne de α pour chaque concentration $C_{Fe^{+3}}$ dans le domaine de potentiel où les courbes peuvent être assimilées à des droites, c'est-à-dire pour un potentiel supérieur à 0.535 V environ.

TABLEAU II

$C_{Fe^{+3}}$	10^{-2}	$2\cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5\cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5\cdot 10^{-5}$
α	0.75	0.82	0.82	0.76	0.68	0.63

Cette valeur est en accord, à la précision des mesures près, avec les valeurs déjà trouvées[13]. α semble diminuer lorsque la concentration de Fe^{+3} diminue, mais on ne peut guère conclure, étant donné les erreurs de mesure.

La courbe $\varepsilon_c = f(\log_{10} i - \log_{10} C_{Fe^{+3}} - \log_{10} \gamma_2)$ est tracée sur la Figure 9 pour chaque concentration $C_{Fe^{+3}}$. La théorie prévoit, d'après la relation (1), que la position de cette courbe doit être indépendante de $C_{Fe^{+3}}$. En effet:

$$\varepsilon_c = \text{Constante} - \frac{RT}{\alpha F} \log_e 10.(\log_{10} i - \log_{10} C_{Fe^{+3}} - \log \gamma_2).$$

Bibliographie p. 26.

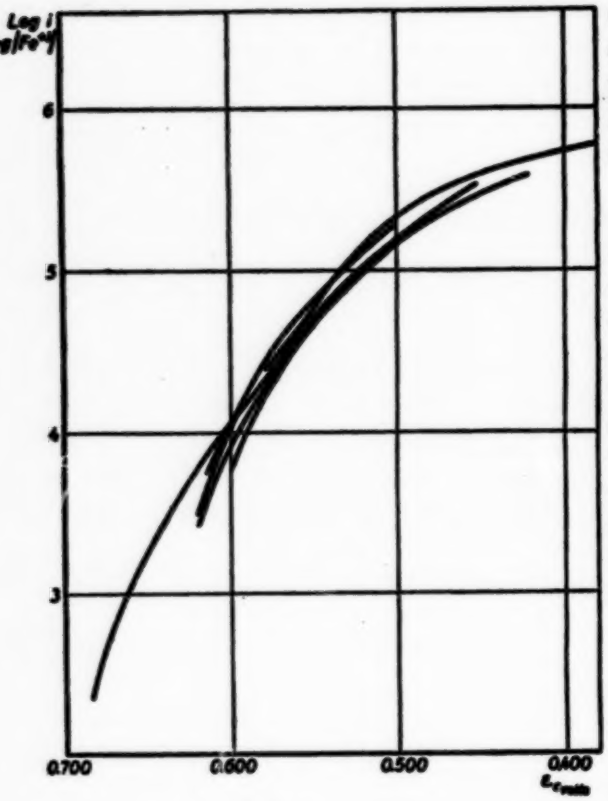


Fig. 9

C'est ce que l'on vérifie aux erreurs expérimentales près (ε_c à 10 mV près sur chaque courbe), même lorsque la courbe cesse d'être une droite.

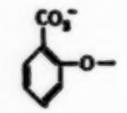
La loi en fonction de la concentration est donc suivie à la précision des mesures près. Les courbes $i = f(\varepsilon_c)$ peuvent être utilisées pour déterminer $|Fe^{+3}|$ Il est possible d'étudier, par le tracé de la courbe d'électrolyse, les problèmes nécessitant la connaissance de la concentration du fer ferrique, comme par exemple la constante d'un équilibre ou les coefficients d'une réaction. Les exemples qui suivent sont deux applications de cette méthode.

ÉTUDE DU COMPLEXE SALICYLIQUE DE L'ION FERRIQUE

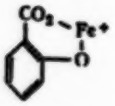
Le fer ferrique forme en milieu acide avec le salicylate de sodium un complexe, selon l'équilibre:

$$Fe^{+3} + Sal^{-2} \rightleftarrows SalFe^{+} \quad \text{avec } K = \frac{|Fe^{+3}|\,|Sal^{-2}|}{|SalFe^{+}|}$$

Sal^{-2} représente:



$SalFe^{+}$:



La connaissance de l'activité à l'équilibre de l'un des trois ions dans une solution du complexe, permet le calcul de la constante d'équilibre *K*. Des valeurs de *K* ont été obtenues par deux méthodes différentes: détermination de $|Fe^{+3}|$ par électrolyse, détermination de $|SalFe^{+}|$ par colorimétrie; les résultats sont comparés.

Détermination de l'activité de l'ion ferrique

Des solutions contenant initialement une concentration constante de fer ferrique et différentes concentrations de salicylate sont électrolysées. Par comparaison

Bibliographie p. 26.

des courbes $i = f(\varepsilon_c)$ ainsi obtenues au réseau de courbes $i = f(\varepsilon_c)$ tracées au même pH et même force ionique, pour différentes concentrations de Fe^{+3}, en l'absence de salicylate, on détermine $C_{Fe^{+3}}$, et par suite $|Fe^{+3}|$ dans chaque solution. La valeur de K en est déduite; en effet:

$$C_{\text{Fer total}} = C_{Fe^{+3}} + C$$

$$C_{\text{Sal total}} = C_{\text{Sal}^{-2}} . \left(1 + \frac{|H^+|}{10^{-13.4}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-16.4}}\right) + C$$

C = concentration du complexe à l'équilibre

$C_{i\ \text{total}}$ = concentration initiale de l'ion i

C_i = concentration de l'ion i à l'équilibre.

$$|Fe^{+3}| = \gamma_3\, C_{Fe^{+3}} \quad \text{et } a = \log \gamma_1$$

$$K = \frac{C_{Fe^{+3}} . (C_{\text{Sal total}} - C_{\text{Fer total}} + C_{Fe^{+3}}) .\ 10^{+12a}}{(C_{\text{Fer total}} - C_{Fe^{+3}}) \left(1 + \frac{|H^+|}{10^{-13.4}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-16.4}}\right)}$$

La concentration initiale, $C_{\text{Fer total}}$ est $2 \cdot 10^{-3}$ M.

La force ionique est 0.1.

Le pH est petit, 1.1 ou 1.3.

Le rapport $R = \frac{C_{\text{Sal total}}}{C_{\text{Fer total}}}$ varie de 1/10 à 2.5.

Les résultats sont portés dans le Tableau IV et les réseaux de courbes sur la Figure 10.

Comme

$$d\varepsilon_\varepsilon = \frac{RT}{\alpha F} \times \frac{d|Fe^{+3}|}{|Fe^{+3}|},$$

l'erreur possible sur $|Fe^{+3}|$ est:

$$\frac{d|Fe^{+3}|}{|Fe^{+3}|} = \frac{0.010}{0.06} \times \frac{0.75}{0.43} \# \frac{30}{100}$$

D'où:

$$10^{-19.3} \leqslant K \leqslant 10^{-18.2}$$

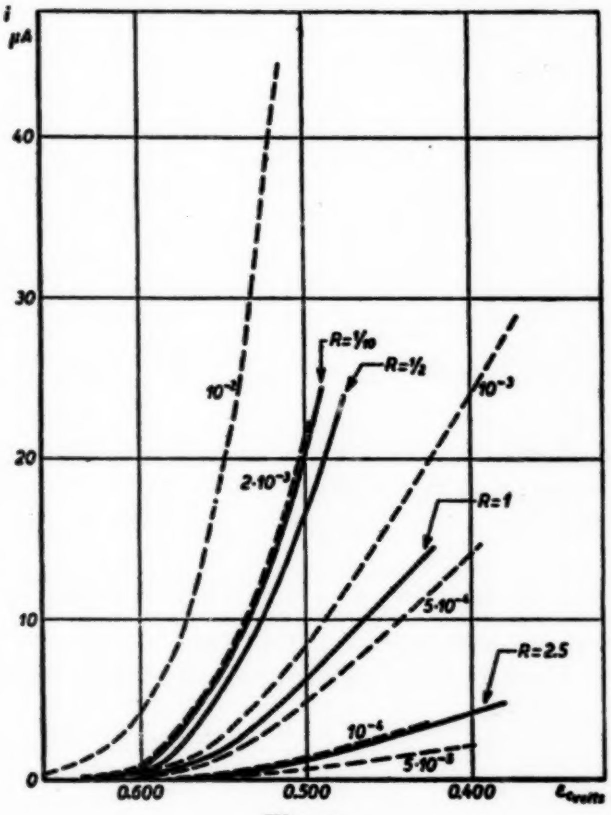


Fig. 10

Bibliographie p. 26.

Détermination de l'activité de l'ion complexe

Le complexe $SalFe^+$ est fortement coloré en violet; son spectre présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde de 520 mμ; la densité optique obéit à la loi de Beer:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C$$

ε coefficient d'absorption du complexe à 520 mμ et C concentration du complexe.

$$\text{D'où}: C = \frac{D}{\varepsilon l}$$

La densité optique des solutions de complexe est déterminée au moyen du photocolorimètre à réseau Jouan. Le coefficient d'absorption est obtenu en mesurant la densité optique de solutions dont la concentration en complexe est connue.

C'est le cas pour des solutions de pH 3.1 dans lesquelles le rapport R est 10; dans ces conditions, tout le fer ferrique est sous forme de complexe; la courbe densité optique = f ($C_{\text{Fer total}}$) est une droite dont la pente est égale au coefficient d'absorption ε. Elle a été tracée pour $C_{\text{Fer total}}$ variant de 0 à $2.5 \cdot 10^{-4} M$ (Tableau III).

TABLEAU III

Fe^{+3}	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
D	0.047	0.217	0.347	0.481

D'où
$$\varepsilon = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{lC} = \frac{0.481 - 0.047}{2.5 \cdot 10^{-4}} = 1730$$

La densité optique des solutions préparées pour l'électrolyse a été déterminée et la concentration du complexe dans chacune d'elles déduite. On peut calculer K:

$$K = \frac{(C_{\text{Fer total}} - C)\,(C_{\text{Sal total}} - C).10^{+12.6}}{C.\left(1 + \frac{|H^+|}{10^{-13.4}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-16.4}}\right)}$$

Les résultats sont portés dans le Tableau IV.

L'erreur sur chaque mesure de densité optique est de 0.001 unité. L'erreur sur C est:

$$\frac{dC}{C} = \frac{dD}{D} + \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \leqslant \frac{1}{100}$$

D'où:
$$10^{-18.4} \leqslant K \leqslant 10^{-17.9}$$

Bibliographie p. 26.

TABLEAU IV

		ÉLECTROLYSE			COLORIMÉTRIE			
R	pH	$C_{Fe^{+3}}$	C	K	D	C	$C_{Fe^{+3}}$	K
1/10	1.1	$2.\ 10^{-3}$			0.0785	$0.045\cdot10^{-3}$	$1.955\cdot10^{-3}$	$10^{-17.9}$
1/2	1.1	$1.6\cdot10^{-3}$	$0.4\cdot10^{-3}$	$10^{-18.4}$	0.520	$0.30\cdot10^{-3}$	$1.70\cdot10^{-3}$	$10^{-18.2}$
1	1.1	$0.75\cdot10^{-3}$	$1.25\cdot10^{-3}$	$10^{-19.2}$	0.693	$0.4\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^{-3}$	$10^{-18.0}$
2.5	1.3	$0.1\cdot10^{-3}$	$1.9\cdot10^{-3}$	$10^{-18.9}$	2.772	$1.6\cdot10^{-3}$	$0.4\cdot10^{-3}$	$10^{-18.4}$

Les valeurs de K obtenues par les deux méthodes sont en bonne concordance:

$$10^{-19.3} \leqslant K_{\text{électrolyse}} \leqslant 10^{-18.2}$$

$$10^{-18.4} \leqslant K_{\text{colorimétrie}} \leqslant 10^{-17.9}$$

Les résultats obtenus par électrolyse des solutions de salicylate ferrique sont donc valables. Comme le complexe salicylique absorbe fortement l'énergie lumineuse à 520 mμ, la constante d'équilibre est déterminée avec une meilleure précision par colorimétrie que par la méthode électrocinétique; mais cette méthode est applicable à la détermination de constantes d'équilibre, en particulier lorsque d'autres méthodes ne peuvent donner d'indications avec une meilleure précision.

Potentiométrie (à courant constant)

La variation du potentiel d'une solution ferrique de pH et de force ionique constants, a été suivie au cours de l'addition d'une solution de salicylate de sodium; l'intensité du courant est maintenue constante.

La courbe ε_c = f(ml de salicylate ajoutés) doit présenter un point d'inflexion lorsque la quantité de salicylate équivalente au fer initial est ajoutée, puisque le complexe 1 Fe^{+3}/1 Sal^{-2} existe. Si la variation de potentiel au point équivalent est suffisamment grande, cette courbe peut éventuellement servir pour doser Fe^{+3} ou Sal^{-2}.

Les conditions opératoires sont les suivantes: $C_{\text{Fer total}} = 0.0051\ M$; volume de la solution: 100 ml; $i = 0.75\ \mu A$.

La solution de salicylate $10^{-1}\ M$ est ajouté à l'aide d'une semi-microburette; le volume de la solution varie peu.

Le point équivalent théorique correspond à l'addition de 5.10 ml de solution.

Il reste en solution suffisamment de fer ferrique pour que le potentiel soit stable même au-delà du point équivalent (Fig. 11). Le complexe n'étant pas très

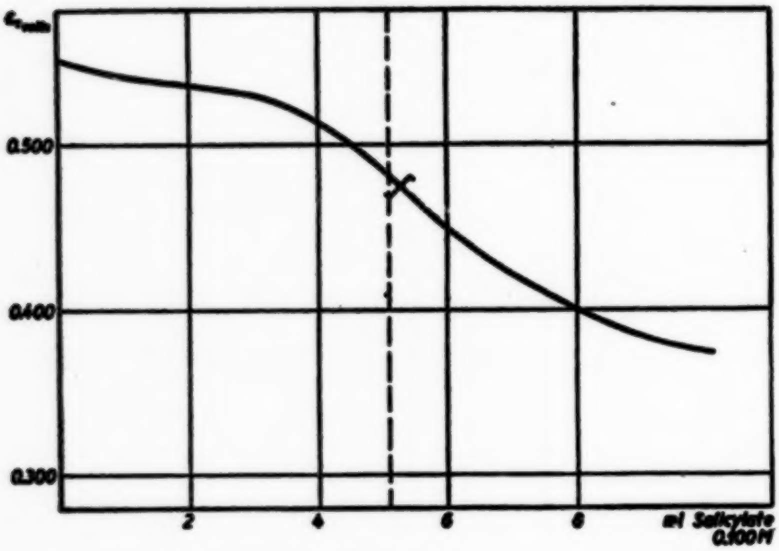


Fig. 11

stable, la position du point d'inflexion est peu nette: son abscisse est 5.25 ml ± 0.25. Il coïncide avec le point équivalent à 1.5% près.

Cette courbe ne peut donc être utilisée pour des dosages; par contre, par la position du point d'inflexion, on vérifie l'existence du complexe 1 Fe^{+3}/1 Sal^{-2}; sa constante d'équilibre K pourrait être calculée à partir de cette courbe en comparant les valeurs de potentiel à celles d'une courbe d'étalonnage, $\varepsilon_c = f$ (ml Fe^{+3} ajoutés), obtenue par addition de fer ferrique dans une solution exempte de salicylate, dans les mêmes conditions de pH et de force ionique.

PRÉCIPITATION DE L'HYDROXYDE FERRIQUE

Dans les mesures précédentes, le pH a été maintenu constant (1.1). L'ion Fe^{+3}, en effet a tendance à donner dans l'eau:

$$Fe^{+3} + 3\ OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3 \text{ avec } s = |Fe^{+3}|\,|OH^-|^3$$

La détermination de $|Fe^{+3}|$ (par la méthode électrocinétique) et de $|H^+|$ (par mesure de pH) au cours de l'addition de soude dans une solution ferrique, permet de vérifier que la formation de l'hydroxyde est précédée de la formation d'ions intermédiaires, $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_2{}^+$ ou d'ions condensés.

La variation de $|Fe^{+3}|$ avec le temps montre que ces réactions sont lentes.

Dans les conditions où l'on pourrait négliger tous les équilibres sauf: $Fe^{+3} + OH^- \rightleftarrows FeOH^{+2}$, la connaissance de l'activité à l'équilibre de l'un des trois ions permettrait le calcul de $K_1 = \dfrac{|FeOH^{+2}|\,|H^+|}{|Fe^{+3}|}$

C'est l'activité $|Fe^{+3}|$ qui a été mesurée par la méthode électrocinétique.

Bibliographie p. 26.

Détermination de l'activite de l'ion ferrique

Des solutions de concentrations initiales: $C_{\text{Fer total}} = 2.05 \cdot 10^{-3}$ *M* et $C_{\text{H total}} = 1.76 \cdot 10^{-3}$ *M* et contenant des quantités variables de $HClO_4$ ou de NaOH, sont électrolysées. La force ionique est maintenue constante par addition de $HClO_4$ ou de $NaClO_4$ et égale à 0.1.

Par comparaison des courbes $i = f(\varepsilon_c)$ ainsi obtenues au réseau de courbes $i = f(\varepsilon_c)$ tracé à la même force ionique et à pH constant, pour différentes concentrations de fer ferrique, on détermine $C_{Fe^{+3}}$ et par suite $|Fe^{+3}|$ dans chaque solution.

Le pH est mesuré au moyen du pH mètre JOUAN, avec une électrode protégée, à 0.02 unité près.

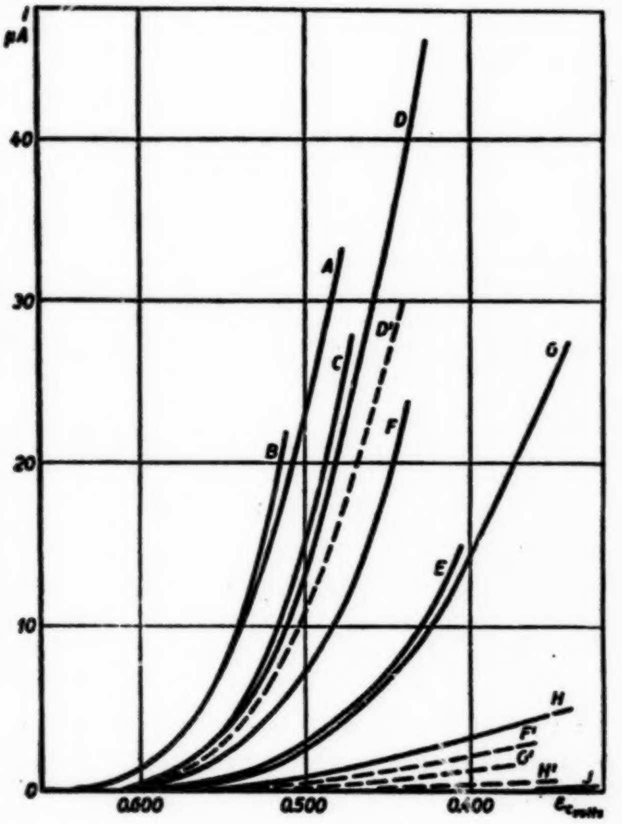


Fig. 12

TABLEAU V

			$C_{Fe^{+3}}$ exp.	pH	$C_{Fe^{+3}}$ exp. après 48h	pH
A		ClO_4H $10^{-1}M$	$2 \cdot 10^{-3}$	1.1		
B		ClO_4H $10^{-2}M$	$2 \cdot 10^{-3}$	1.78		
C	Neutralisation de $C_{H^+ \text{total}}$	0	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2.48		
D		$\frac{1}{2}$ $C_{H^+ \text{total}}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.55	$1.3 \cdot 10^{-3}$	2.55
E		$C_{H^+ \text{total}}$		2.65		
F	Neutralisation de $C_{Fe \text{ total}}$	$\frac{1}{2}$ $C_{\text{Fer total}}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	2.72	$0.05 \cdot 10^{-3}$	
G		1 $C_{\text{Fer total}}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	2.84	$0.02 \cdot 10^{-3}$	2.55
H		2 $C_{\text{Fer total}}$	$0.08 \cdot 10^{-3}$	2.93	0	2.73
J		3 $C_{\text{Fer total}}$	0	5.30		

Bibliographie p. 26.

Les résultats sont portés dans le Tableau IV et les courbes $i = f(e_c)$ sur la Figure 12.

1) *Existence des ions intermédiaires*

Supposons qu'il se forme $Fe(OH)_3$. En présence du précipité, on a:

$$s = |Fe^{+3}|\ |OH^-|^3 \text{ et } k = |H^+|.|OH^-| \text{ ou } s = |Fe^{+3}| \frac{k^3}{|H^+|^3}$$

A force ionique constante:

$$|H^+|^3 = C^{te}.C_{Fe^{+3}} \text{ ou } pH = C^{te} - 1/3\log.C_{Fe^{+3}}$$

Au point *C* par exemple, la constante a pour valeur:

$C^{te} = 2.48 — 1/3.2.83 = 1.54$, ce qui permet de calculer le pH aux points suivants:

TABLEAU VI

	C	D	F	G	H	D′	G′	H′
$\log.C_{Fe^{+3}}$	-2.83	-2.85	-3.05	-3.40	-4.10	-2.88	-4.70	0
pH	2.48	2.49	2.56	2.67	2.90	2.50	3.10	

La pente de la courbe pH = f(ml soude), ainsi calculée est plus faible que la pente de la courbe expérimentale (Fig. 13); seule, l'existence d'ions intermédiaires simples ou condensés, mettant en jeu moins de trois H^+ peut expliquer cette

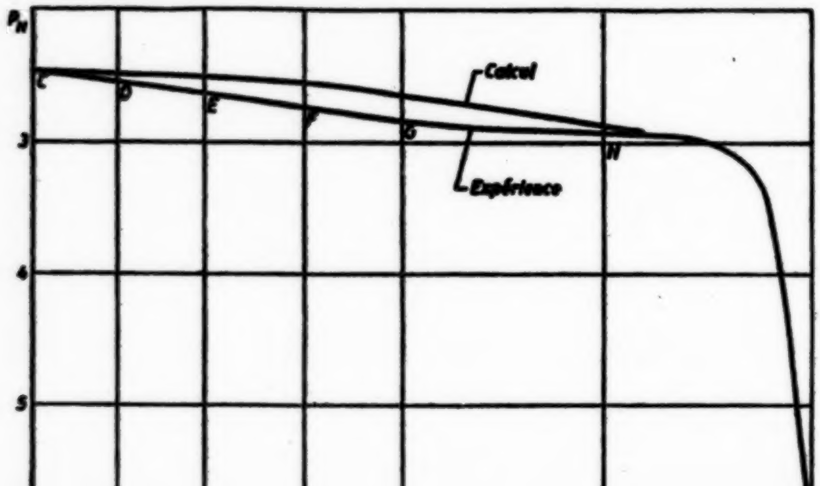


Fig. 13

Bibliographie p. 26.

variation plus rapide de pH. L'existence de l'ion $FeOH^{+2}$ a déjà été prouvée[13]. L'hydroxyde ne se forme que vers la fin de la courbe de neutralisation, entre *H* et *J*.

L'état d'équilibre entre ces différents ions s'établit lentement. Les courbes en pointillé de la Figure XII montrent l'évolution des solutions *F*, *G* et *H* 48 heures après leur préparation, vers la formation d'ions condensés, puisque $C_{Fe^{+3}}$ et le pH diminuent.

2) *Détermination de la constante d'équilibre K_I*

Il est commode de donner une valeur de la constante K_I pour des solutions fraîchement préparées, même si l'état d'équilibre n'est pas atteint.

$$K_I = \frac{|FeOH^{+2}|\,|H^+|}{|Fe^{+3}|}$$

$|Fe^{+3}| = \gamma_3\, C_{Fe^{+3}}$ est déterminé par électrolyse.
$a = \log\gamma_1$

$$C_{Fer\ total} = C_{Fe^{+3}} + C_{FeOH^{+2}} + C_{Fe(OH)_2^+} + C_{Fe(OH)_3}$$

En milieu acide et au début de la courbe de neutralisation de Fe^{+3}, on peut négliger les deux derniers termes.

$$C_{H^+\,total} = C_{H^+} - C_{FeOH^{+2}}.$$

D'où:

$$K_I = \frac{(C_{Fer\ total} - C_{Fe^{+3}})(C_{H\ total} + C_{Fer\ total} - C_{Fe^{+3}})}{C_{Fe^{+3}}.10^{4a}} \qquad (1)$$

H^+ peut être obtenu directement par mesure de pH:

$$K_I = \frac{(C_{Fer\ total} - C_{Fe^{+3}})\ |H^+|}{C_{Fe^{+3}}.10^{5a}} \qquad (2)$$

Le calcul a été fait à l'aide des formules (1) et (2) aux points *C* et *D*. Les résultats sont portés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

	$C_{Fe^{+3}}$	pH	H+initial	Formule (1)	Formule (2)
C	$1.5\cdot10^{-2}$	2.48	$1.76\cdot10^{-2}$	$K_I = 10^{-2.61}$	$K_I = 10^{-2.30}$
D	$1.4\cdot10^{-2}$	2.55	$0.88\cdot10^{-2}$	$K_I = 10^{-2.68}$	$K_I = 10^{-2.27}$

Remarque. La mesure du pH pourrait suffire en principe pour déterminer *K*; connaissant le pH des solutions, on peut, par différence, calculer:

$$C_{FeOH^{+2}} = \frac{|H^+|}{\gamma_1} - C_{H\ total}$$

Bibliographie p. 26.

$$C_{Fe^{+3}} = C_{\text{Fer total}} - \frac{|H^+|}{\gamma_1} + C_{\text{H total}}$$

D'où:

$$K_I = \frac{\left(\frac{|H^+|}{\gamma_1} - C_{\text{H total}}\right) |H^+|}{\left(C_{\text{Fer total}} + C_{\text{H total}} - \frac{|H^+|}{\gamma_1}\right).10^{5a}}$$

Mais le pH varie très peu au cours de l'addition de soude; aussi est-il peu intéressant de le choisir comme variable pour le calcul de K_I.

La valeur de K_I déterminée par la méthode électrocinétique est en accord avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes, en particulier par colorimétrie[14].

Ampérométrie (à potentiel constant)

La variation de l'intensité du courant de réduction d'une solution ferrique de force ionique constante a été suivie au cours de l'addition de soude; le potentiel est maintenu constant. La courbe $i = f$ (ml soude ajoutés) peut éventuellement servir pour doser le fer ferrique.

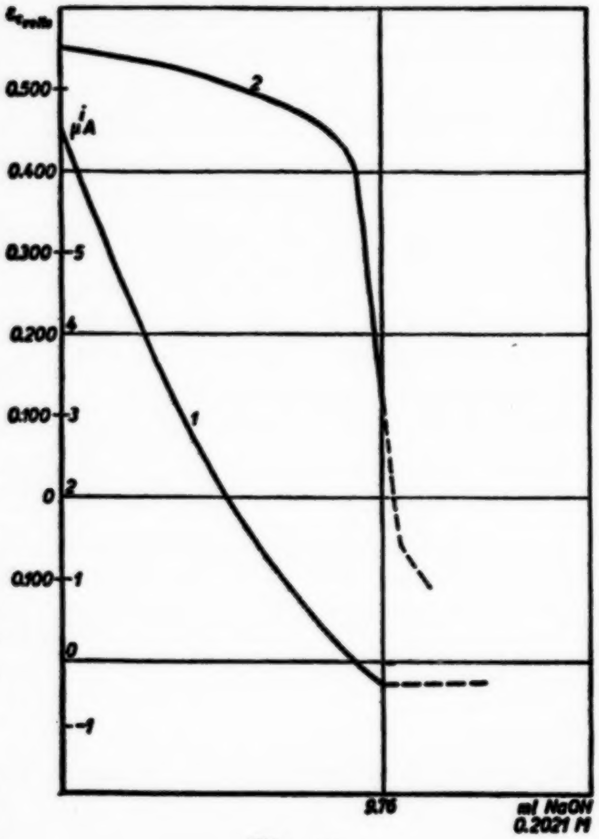


Fig. 14

Les conditions opératoires sont les suivantes: Les concentrations initiales sont $C_{\text{Fer total}} = 0.0051\ M$ et $C_{\text{H total}} = 0.0044\ M$. Le volume de la solution est 100 ml. La solution de soude de concentration 0.2021 M est ajoutée à l'aide d'une semi-microburette.

Le potentiel de l'électrode est fixé à 0.450 V.

Le point équivalent théorique correspond à l'addition de:

$$\frac{100.(3\cdot 0.0051 + 1\cdot 0.0044)}{0.0.2021} = 9.76 \text{ ml}$$

de soude. Les résultats sont portés sur la Figure 14 (courbe n° 1).

Au fur et à mesure de l'addition de soude, l'intensité i proportionnelle à $|Fe^{+3}|$ décroît; comme plusieurs réactions ont lieu successivement (formation de $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, etc), la courbe n'est pas une droite et la position de la tangente à l'origine n'a

Bibliographie p. 26.

pas de signification simple. Au-delà du point équivalent, où le précipité d'hydroxyde flocule, la concentration $C_{Fe^{+3}}$ devient très petite, les valeurs de i sont instables (courant résiduel), et la position de la courbe incertaine.

Le point de fin de neutralisation ne peut être déterminé par l'intersection de deux droites. On peut seulement considérer que la neutralisation est achevée lorsque les valeurs de i deviennent instables, c'est-à-dire lorsque: $C_{Fe^{+3}} \leqslant 10^{-5}\ M$. Cette instabilité est plus ou moins marquée d'un essai à l'autre et il est difficile d'apprécier le point où elle commence.

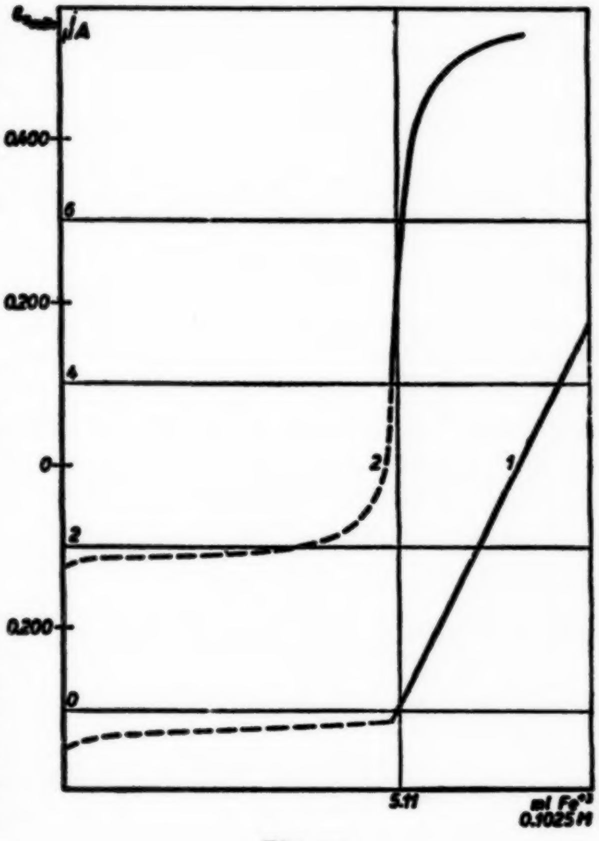


Fig. 15

Une ampérométrie à courant croissant, $i = f$ (ml Fe^{+3} ajoutés), a été réalisée. Le potentiel est toujours fixé à 0.450 V. Le volume de la solution est de 100 ml et la concentration de la soude est 0.0202 M. La solution ferrique de concentrations

$$C_{Fer\ total} = 0.1025\ M$$
$$\text{et } C_{H\ total} = 0.088\ M$$

est ajoutée à l'aide d'une semimicro-burette (Fig. 15 courbe 1).

Le point équivalent théorique correspond à l'addition de:

$$\frac{0.0202 \cdot 100}{3 \cdot 0.1025 + 1 \cdot 0.088} = 5.11 \text{ ml}$$

de solution ferrique. Avant le point équivalent, OH^- est consommé par les ions H^+ et par les ions Fe^{+3} qui donnent de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$. Au-delà du point équivalent, l'hydroxyde se redissout, en présence de l'excès d'ions ferriques, en ions intermédiaires, $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, etc; la concentration de ceux-ci est négligeable parce que la redissolution de l'hydroxyde est très lente. C'est pourquoi le courant croît proportionnellement à la concentration de Fe^{+3} ajouté.

Le point équivalent peut donc être déterminé par l'intersection de deux droites, contrairement à l'ampérométrie précédente. Malheureusement, la position de la courbe avant le point équivalent est indéterminée parce que les valeurs du courant résiduel sont peu stables. Le point d'intersection correspond à l'addition de:

Bibliographie p. 26.

5.00 ml ± 0.10, c'est-à-dire coïncide avec le point équivalent théorique à 2% près.

Le manque de stabilité du courant résiduel empêche d'utiliser l'ampérométrie comme moyen de dosage.

Les deux courbes précédentes permettent seulement de montrer, une fois de plus, que le coefficient de la réaction de précipitation de Fe^{+3} par la soude est bien 3.

Potentiométrie (à courant constant)

Des dosages potentiométriques peuvent être utilisés si la variation de potentiel au point équivalent est suffisamment brusque, même lorsque le potentiel est mal déterminé, soit avant, soit après le point équivalent.

1) La variation du potentiel a été suivie au cours de l'addition de soude à une solution de fer ferrique.

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la première ampérométrie et les résultats sont portés sur la même figure (Fig. 14, courbe n° 2).

Le courant est maintenu constant et égal à 0.75 μA.

La variation du potentiel commence avant le point équivalent théorique et le potentiel a tendance à décroître. Après le point équivalent où le précipité flocule, le potentiel est tout à fait instable.

La position du point d'inflexion est indéterminée.

La courbe tracée à potentiel croissant, $\varepsilon_c = f$ (ml de Fe^{+3} ajoutés) est beaucoup plus intéressante pour un dosage. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la deuxième ampérométrie; le courant est maintenu constant et égal à 0.75 μA (Fig. 15, courbe 2).

Le point d'inflexion coïncide avec le point équivalent à 0.2% près. Avant ce point, les valeurs de potentiel sont peu stables.

On voit que, seul, le dosage potentiométrique du fer ferrique, à courant constant d'intensité faible et à potentiel croissant est utilisable.

Cet exemple montre l'application possible de la méthode d'électrolyse à la détermination de coefficients de réactions et à des dosages utilisant des réactions quantitatives.

RÉSUMÉ

On sait que l'équation de la courbe d'intensité du courant en fonction du potentiel d'électrolyse d'une solution oxydoréductrice est donnée par:

$$i = k\,|Ox_0|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_c} \qquad (1)$$

cette relation étant valable uniquement lorsque la vitesse de réduction de l'oxydant à l'électrode limite le courant et lorsque la vitesse d'oxydation du réducteur est négligeable.

La connaissance de i et de ε_c permet en principe, de suivre l'activité du corps électroréduit dans la solution.

Deux applications intéressantes pour l'analyse des solutions (détermination de coefficients de réactions et de constantes d'équilibre) et pour les dosages, sont l'ampérométrie à potentiel constant et la potentiométrie à courant constant.

Bibliographie p. 26.

Les avantages de la méthode — généralité, intérêt théorique, rapidité — et ses inconvénients — importance du courant résiduel, manque de reproductibilité des indications fournies par l'électrode de platine tournante, écarts par rapport à la relation (1) — sont exposés.

Des solutions acides de perchlorate ferrique de concentration variable sont électrolysées et les courbes $i = f(\varepsilon_c)$ tracées.

La loi de proportionnalité de i à $|Fe^{+3}|$ n'est vérifiée que dans un petit domaine de potentiel et d'intensité de courant. Les courbes $i = f(\varepsilon_c)$ constituent un réseau de courbes d'étalonnage de l'activité du fer ferrique. Celle-ci peut être déterminée dans une solution inconnue par le tracé de la courbe d'électrolyse et par la comparaison de cette courbe au réseau étalon. Les problèmes nécessitant la connaissance de $|Fe^{+3}|$ peuvent être ainsi résolus.

Ce procédé d'analyse des solutions est appliqué à la détermination de la constante d'équilibre du complexe salicylique FeSal+, $K = \frac{|Fe^{+3}||Sal^{-2}|}{|FeSal^{+}|}$, et les résultats sont comparés avec ceux obtenus par une méthode colorimétrique. La constante de l'équilibre: $Fe^{+3} \rightleftarrows FeOH^{+2} + H^{+}$, $K = \frac{|FeOH^{+2}||H^{+}|}{|Fe^{+3}|}$, est également calculée.

La précipitation de l'hydroxyde ferrique a été suivie par ampérométrie et par potentiométrie, en vue du dosage de Fe^{+3} par l'une de ces méthodes.

SUMMARY

The equation giving the curve of the current intensity, as a function of the electrolytic potential of a redox solution is known to be

$$i = K\,|Ox_0|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_c} \qquad (1)$$

This relationship is only valid when the speed of reduction of the oxidizing agent at the electrode limits the current and when the speed of oxidation of the reducing agent is negligible.

Knowledge of i and ε_c allows, in principle, the activity of the electrolytically reduced substance in the solution to be followed.

Two interesting applications for analysis of solutions (determination of reaction coefficients and equilibrium constants) and for determinations, are amperometry with a constant potential and potentiometry with a constant current.

The advantages of the method (generality, theoretical interest, rapidity) and its inconveniences (importance of residual current, lack of reproducibility of the data furnished by the rotating Pt electrode, deviations from the relationship (1) are set out.

Acid solutions of iron perchlorate of various concentrations have been electrolysed and the curves $i = f(\varepsilon_c)$ traced.

The law of the proportionality of i to $|Fe^{+3}|$ holds only for a small range of potential and current intensity. The $i = f(\varepsilon_c)$ curves constitute a group of standardization curves for the activity of Fe^{+3}. The latter can be determined for an unknown solution by tracing the electrolysis curve and comparing it with the standard curves. In this way, problems necessitating a knowledge of $|Fe^{+3}|$ can be resolved.

This procedure for analysing solutions has been applied to the determination of the equilibrium constant of the salicylic complex FeSal+, $K = \frac{|Fe^{+3}||Sal^{-2}|}{|FeSal^{+}|}$, and the results have been compared with those obtained by a colorimetric method. The equilibrium constant of the change $Fe^{+3} \rightleftarrows FeOH^{+2} + H^{+}$, $K = \frac{|FeOH^{+2}||H^{+}|}{|Fe^{+3}|}$, has likewise been calculated.

The precipitation of the ferrihydroxide has been followed by amperometry and by potentiometry, with a view to the estimation of Fe^{+3} by one of these methods.

Bibliographie p. 26.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gleichung der Kurve, welche die Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung während der Elektrolyse einer Redoxlösung wiedergibt, lautet:

$$i = k\,|Ox_0|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_e} \qquad (1)$$

Diese Beziehung gilt nur, wenn die Reduktionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels an der Elektrode den Strom beherrscht und die Oxydationsgeschwindigkeit des Reduktionsmittels vernachlässigt werden kann.

Wenn i und ε_e bekannt sind, kann man im allgemeinen die Aktivität des elektrolytisch reduzierten Körpers in der Lösung verfolgen.

Zwei interessante Anwendungen, zur Analyse von Lösungen (Bestimmung der Reaktionskoeffizienten und der Gleichgewichtskonstanten) und zu quantitativen Bestimmungen, sind die Amperometrie bei konstantem Potential und die Potentiometrie bei konstantem Strom.

Die Vorzüge der Methode — allgemeine Anwendbarkeit, theoretisches Interesse, Schnelligkeit und ihre Nachteile — Grösse des Reststromes, schlechte Reproduzierbarkeit der Angaben der Platin-Drehelektrode, Abweichungen von der Beziehung (1) — werden auseinandergesetzt. Saure Lösungen von Eisenperchlorat von verschiedener Konzentration wurden elektrolysiert und die Kurven $i = f(\varepsilon_e)$ gezeichnet.

Die Proportionalität zwischen i und $|Fe^{+3}|$ besteht nur in einem kleinen Bereich von Spannung und Stromstärke.

Die Kurven $i = f(\varepsilon_e)$ bilden ein System von Standardkurven für die Aktivität des dreiwertigen Eisens. Man kann die Aktivität einer unbekannten Lösung bestimmen, indem man die Elektrolysekurve zeichnet und diese mit den Standardkurven vergleicht. Aufgaben, welche die Kenntnis von $|Fe^{+3}|$ nötig machen, können so gelöst werden.

Dieses Verfahren zur Analyse von Lösungen wurde zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante des Salicylsäure-Komplexes FeSal+, $K = \frac{|Fe^{+3}||Sal^{-2}|}{|FeSal^{+}|}$, angewendet und die Ergebnisse mit denjenigen der kolorimetrischen Methode verglichen.

Die Konstante des Gleichgewichtes: $Fe^{+3} \rightleftarrows FeOH^{+2} + H^{+}$, $K = \frac{|FeOH^{+2}||H^{+}|}{|Fe^{+3}|}$ wurde ebenfalls berechnet.

Die Fällung des Ferrihydroxydes wurde amperometrisch und potentiometrisch verfolgt, im Hinblick auf die Bestimmung von Fe^{+3} nach einer dieser Methoden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tafel, *Z. Phys. Chem.*, 34 (1900) 187.
[2] R. Russ, *Z. Phys. Chem.*, 44 (1903) 641.
[3] F. Haber et R. Russ, *Z. Phys. Chem.*, 47 (1904) 257.
[4] F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, 125 (1929) 446 et 126—107.
[5] J. N. Agar et F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, 169 (1937) 206.
[6] R. H. Eyring, S. Glasstone et K. J. Laidler, *Chem. Physics*, 7 (1939) 1053.
[7] R. Audubert, *J. Chem. Phys.*, 21 (1924) 351; *Journ. Phys. et Rad.*, (8)—3 (1942) 81.
[8] G. Charlot et R. Gauguin, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution.* — 1950 — Masson éditeur.
[9] R. Gauguin, *Annales de Chimie*, (12ème série) 4 (1949) 832.
[10] R. Rosenthal, A. Lorch et L. Hammet, *Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1795.
[11] L. et T. Meites, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 984.
[12] E. Lewartowicz, *Compt. rend.*, 229 (1949) 362 et 1326.
[13] E. Rabinovitch et W. H. Stockmayer, *Am. Chem. Soc.*, 64 (1943) 335.
[14] A. B. Lamb et A. G. Jacques, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 967 et 1215.

Reçu le 10 mai 1950

QUINOLINE YELLOW AS A REVERSIBLE INDICATOR IN HYPOCHLORITE-ARSENITE TITRATIONS

by

R. BELCHER

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

Fairly recently SINN[1] has described the use of Quinoline Yellow as an indicator in the determination of hypochlorites by titration with standard sodium arsenite. The diluted hypochlorite is added from a burette to 10 ml of 0.2N sodium arsenite containing sodium bromide and 2 to 3 drops of a 0.2 per cent aqueous solution of Quinoline Yellow. The end-point is marked by a sharp change from yellow-green to colourless.

YOUNG AND DAS GUPTA[2] later examined SINN's method, but found it unsatisfactory, since the indicator did not change colour at the end-point. They suggest this may be due to differences in the composition of the dyestuffs used. Their explanation is likely, since Quinoline Yellow is a mixture containing at least two components.

YOUNG AND DAS GUPTA claim that their own particular sample of dyestuff can be used satisfactorily as an indicator if the hypochlorite is titrated with the arsenite solution instead of *vice versa*, provided that the addition of indicator is delayed until the titration is 2 to 3 ml from the anticipated end-point. The colour change in this case is from colourless to yellow-green. No experimental details of the method are supplied; it is merely stated that the classical method of PENOT[3] is used, hence it can be assumed that no addition of bromide is made.

Neither the abstractor of SINN's paper nor YOUNG AND DAS GUPTA state whether the indicator is reversible or not. If the indicator is reversible, this is a surprising omission since as far as can be ascertained, no other reversible indicators for this type of titration were known at that time. The evidence of YOUNG AND DAS GUPTA is conflicting. Since they were unable to get a colour change when hypochlorite was run into the arsenite solution it could be concluded that the indicator is not reversible. On the other hand, when it was used under their conditions and added to excess of hypochlorite, the indicator was oxidised to the colourless form and reverted to its original yellow-green colour at the end-point when titrated with arsenite; from which it might be inferred that the indicator is reversible. It is surprising, however, that the indicator changed colour under the most unfavourable conditions, i.e. after being in contact with excess of oxidant (which might tend to destroy it), yet would not change under the more favourable conditions where excess oxidant was only present when the endpoint had been reached.

Some tests have been carried out by the present author using the conditions of both groups of investigators, to find whether or not the indicator is reversible. Unlike YOUNG AND DAS GUPTA, no end-point could be obtained when the indicator was added to the hypochlorite solution, even though its addition was delayed until 0.5 ml from the end-point. Obviously, the particular dyestuff used in the present tests was destroyed under these particular conditions. However, under SINN's conditions, using the reverse method of titration in the presence of potassium bromide, a sharp change occurred at the end-point. Moreover, the indicator was reversible, for on adding more arsenite the colour was restored and the titration could be repeated. When more than one ml of 0.05N hypochlorite was added in excess, the indicator was partially destroyed, the amount of destruction depending on the amount added in excess. When the titration was done in the presence of sodium bicarbonate as is customary when using hypochlorite as an oxidimetric reagent[4], the change was very poor.

When the titration was done without bromide present the indicator was destroyed by the first slight excess of sodium hypochlorite.

Some results are included in Table I.

TABLE I

TITRATION OF SODIUM ARSENITE SOLUTION WITH STANDARD SODIUM HYPOCHLORITE USING QUINOLINE YELLOW AS INDICATOR

Amt. 0.05N As_2O_3 (ml)*		Amt. 0.05N NaClO (ml)	
		Required	Found (mean of 3 titrations)
25.00		25.00	25.01
20.00		20.00	19.98
15.00		15.00	15.02
15.00		15.00	15.00
20.00	5.00	20.00	19.97
25.00	5.00	25.00	25.01
15.00		15.00	15.01
16.00	1.00	16.00	16.02
18.00	2.00	18.00	18.00
20.00	2.00	20.00	20.00
10.00		10.00	9.98
15.00	5.00	15.00	15.02
5.00		5.00	5.02
6.00	1.00	6.00	6.00
8.00	2.00	8.00	8.01
10.00	2.00	10.00	9.99

* The figures outside the brackets indicate further amounts of sodium arsenite added after the end-point had been reached and which were then retitrated.

EXPERIMENTAL

The conditions used in the present series of tests differed slightly from those of **Sinn**, as the main purpose was to study the use of Quinoline Yellow as an indicator in titrations between standard hypochlorite and arsenite. Accordingly, more dilute solutions (0.05 *N*) were used. Solid potassium bromide was added to the arsenite in the titration vessel instead of including it as a component of the standard arsenite solution.

The 0.05*N* solution of sodium hypochlorite was prepared by dilution of commercial 10 per cent w/v "available chlorine" sodium hypochlorite (British Drug Houses, Ltd.) and adjusted to exactly 0.05*N* after standardisation against 0.05*N* sodium arsenite prepared from pure arsenious oxide. Bordeaux was used as indicator in the standardisation[4]. Measured amounts of sodium arsenite were transferred to a 250 ml conical flask, about 0.5 g of potassium bromide added and 10 drops of a 0.2 per cent aqueous solution of Quinoline Yellow. This solution was then titrated with the standard hypochlorite solution until the yellow colour changed sharply to colourless. On adding excess of the arsenite solution, the yellow colour was immediately restored and the titration and back-titration could be repeated several times. The indicator is gradually destroyed since the colour becomes fainter after several titrations, nevertheless this destruction is less marked than with tartrazine[5].

The indicator blank correction was found to be negligible.

SUMMARY

Owing to the conflicting statements regarding the use of Quinoline Yellow as an indicator in hypochlorite-arsenite titrations and the lack of information as to whether it is reversible or not, an examination has been made of its properties. The indicator was found to behave satisfactorily under the conditions described by **Sinn** who first recommended its use.

RÉSUMÉ

Étant donné les opinions divergentes en ce qui concerne l'utilisation du "jaune de quinoléine" comme indicateur pour les dosages hypochlorite-arsénite, et pour savoir s'il est réversible ou non, l'auteur a étudié les propriétés de cet indicateur. Ce dernier se comporte d'une manière satisfaisante dans les conditions décrites par **Sinn**, qui le premier a recommandé son emploi.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Angaben über die Verwendung von "Chinolin-Gelb" als Indikator bei der Bestimmung von Hypochlorit durch Titration mit Arsenit stimmen nicht überein. Um uns zu vergewissern ob der Indikator reversibel ist oder nicht haben wir seine Eigenschaften untersucht und gefunden dass er, unter den von **Sinn** beschriebenen Versuchsbedingungen, befriedigende Ergebnisse liefert.

REFERENCES

[1] V. Sinn, *Analyst*, 73 (1948) 236.
[2] J. H. Young and R. N. Das Gupta, *Analyst*, 74 (1949) 367.
[3] Treadwell and Hall, *Analytical Chemistry*, Vol. 2.
[4] I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 79.
[5] R. Belcher, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 468.

Received May 19th, 1950

QUINOLINE YELLOW AS A REVERSIBLE INDICATOR IN BROMOMETRIC TITRATIONS

by

R. BELCHER

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

Potassium bromate was first used by GYÖRY[1] as an oxidimetric reagent for the determination of trivalent arsenic and antimony. GYÖRY recommended methyl orange as the indicator which is irreversibly bleached at the end-point. Similar irreversible indicators which can be used are Fuchsin, Naphthol Blue-Black, Brilliant Ponceaux 5R[2], Bordeaux[3], and fluorescein[4]. Some reversible indicators have also been advanced and a critical study of the most promising has been described fairly recently[5]. The best indicators for the titration of trivalent arsenic were found to be α-naphthoflavone and *p*-ethoxychrysoidine. Although there is little to choose between these indicators, further work has shown that α-naphthoflavone is to be preferred in the titration of trivalent arsenic and *p*-ethoxychrysoidine in the titration of trivalent antimony. These are the only really satisfactory indicators available for such titrations and there is clearly a need for the development of further indicators of this type. The problem is to find indicators which are resistant to the powerful oxidising conditions prevailing at the end-point, and is similar to that involved in titration between sodium hypochlorite and trivalent arsenic in a neutral or alkaline medium. Since it has been found that the dyestuff Quinoline Yellow[6] first described by SINN[7] can be used as a reversible indicator in titrations between sodium hypochlorite and trivalent arsenic, its behaviour has been studied in titrations between potassium bromate and trivalent arsenic. It was found that the indicator behaved reversibly under these conditions.

When the solution is titrated and back-titrated several times, there is a noticeable reduction in the intensity of colour, showing that some destruction occurs. Nevertheless, several titrations and back-titrations can be done before the colour becomes too faint for the end-point to be detected with certainty. The end-point is quite sharp and can be detected readily even in artificial light. The colour change, from yellow to colourless, is not ideal for this type of titration, for when excess of bromate is added the solution becomes yellow again due to the production of free bromine. However, unless the titration is done carelessly, there should

References p. 32.

be no doubt about the end-point, for the interval between the disappearance of the yellow colour due to the indicator and the appearance of that due to free bromine is well-marked. Solutions containing trivalent antimony were also titrated satisfactorily using Quinoline Yellow as indicator.

Since slight destruction is unavoidable, it is better to delay the addition of the indicator till 1 or 2 ml from the anticipated end-point. When the latter is not known half the usual amount of indicator may be added at the start of the titration and the remainder when the colour becomes fainter. There is no indicator blank on the amount of indicator used, i.e. eight drops of a 0.5 per cent aqueous solution.

If the concentration of hydrochloric acid rises much above 5 ml of 11*N* acid in 50 ml of water the destruction of the indicator becomes more pronounced.

TABLE I

TITRATION OF TRIVALENT ARSENIC AND TRIVALENT ANTIMONY WITH STANDARD POTASSIUM BROMATE USING QUINOLINE YELLOW AS INDICATOR *

Amount 0.1*N* As_2O_3(ml)		Amount 0.1*N* Sb_2O_3(ml)		Amount 0.1*N* $KBrO_3$ (ml). Mean of 3 Titrations
25.0		—		25.00
20.0		—		20.01
22.0	2.00	—		22.02
23.0	1.00	—		23.02
25.0	2.00	—		25.01
10.00		—		9.98
5.00		—		5.00
5.00		—		5.01
6.00	1.00	—		6.02
7.00	1.00	—		6.97
8.00	1.00	—		7.98
9.00	1.00	—		9.01
—		25.00		25.00
—		15.00		15.02
—		10.00		9.98
—		5.00		5.01
—		6.00	1.00	6.02
—		8.00	2.00	8.00
—		10.00	2.00	10.01

* The figures outside the brackets refer to further amounts of arsenite or antimonite added after the end-point had been reached and which were then re-titrated.

EXPERIMENTAL

0.1*N* solution of potassium bromate, arsenious oxide and potassium antimonyl tartrate were prepared according to the customary methods. The strengths were checked by titration using Naphthol Blue Black as an irreversible indicator. The arsenious oxide and potassium bromate solutions were exactly equivalent, but the potassium antimonyl tartrate solution required adjusting to give an exactly 0.1*N* solution.

References p. 32.

Procedure

Transfer a suitable aliquot of the arsenite or antimonite solution to a 250 ml conical flask, add 5 ml of $11N$ hydrochloric acid and about 0.5 g of potassium bromide. Dilute to about 50 ml with water. When trivalent antimony is to be titrated, add 0.5 to 1.0 g of sodium potassium tartrate. Titrate with $0.1N$ potassium bromate to 1 or 2 ml from the end-point and add 8 drops of a 0.5 percent aqueous solution of Quinoline Yellow, continue the titration dropwise until the solution changes sharply from yellow to colourless. If excess arsenite or antimonite is then added the indicator colour is restored and the solution may be retitrated. This titration and back-titration may be repeated several times before the colour becomes too faint for the end-point to be detected.

When a solution of unknown strength has to be titrated, add 4 drops of indicator at the start of the titration and a further 4 drops when the colour begins to fade.

SUMMARY

The dyestuff Quinoline Yellow has been found to behave reversibly as an indicator in the titration of trivalent arsenic or antimony with potassium bromate. Some slight destruction of the indicator occurs but several titrations and back-titrations can be carried out before the colour becomes too faint for the change to be seen.

RÉSUMÉ

Le jaune de quinoléine peut être utilisé comme indicateur réversible pour la titration de As(III) ou Sb(III) par le bromate de potassium. Il se produit une légère destruction de l'indicateur, cependant, le virage reste net pour plusieurs titrations successives directes et en retour.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Farbstoff Chinolingelb kann als reversibeler Indikator bei der Titration von dreiwertigem Arsen und Antimon mit Kaliumbromid verwendet werden. Hierbei wird zwar ein wenig Farbstoff zerstört, aber die Färbung bleibt doch während mehrerer Hin- und Rücktitrationen deutlich sichtbar.

REFERENCES

[1] S. Győry, *Z. anal. Chem.*, 24 (1885) 546.
[2] G. F. Smith and H. H. Bliss, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2091.
[3] G. F. Smith and R. L. May, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 460.
[4] F. L. Hahn, *Ibid.*, 14 (1942) 571.
[5] R. Belcher, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 578.
[6] R. Belcher, *Ibid.*, 5 (1951) 27.
[7] V. Sinn, *Analyst*, 73 (1948) 236.

Received June 17th, 1950

A NEW TITRIMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF NITRATE ION

by

ZOLTAN G. SZABÓ AND LAJOS BARTHA

University of Szeged, Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged (Hungary)

Many procedures of titrimetric nitrate determinations are based on reduction by ferrous salts. The ferrous iron reduces the nitrate boiled in acid medium to NO. The unoxidized Fe may be backtitrated with permanganate. According to Bowmann and Scott[4] and Szebellédy[12] the nitrate is directly reduced in a cold solution by ferrous sulfate, however, in this case the concentration of the added sulfuric acid is at least 70%.

In alkaline medium the reduction proceeds far more slowly. Baudisch *et al*[1,2,3], further Carsley[5] have investigated this process and found a complete reduction at a concentration of 28% sodium hydroxide. In this case the reduction product is ammonia. Cotte and Kahane[6] proceed in the same way, however, by means of catalysis of silver sulfate enabling the reduction at suitably lower concentration of the hydroxide. The formed ammonia was distilled into acid the excess of which was measured. With this method Karsten and Grabé obtained satisfactory results[10].

Our method is based on the same reduction, but the reduced nitrate is measured in another manner. The reduction runs down in a 3% sodium hydroxide solution under boiling on the action of ferrous hydroxide precipitated from ferrous ammonium sulfate. When the reaction is completed the mixture is acidified with sulfuric acid and the excess of the ferrous iron is titrated with potassium permanganate. At the process a blank must also be applied.

The reduction — without regard to the catalysis — can be carried out through the following reactions:

$$(1)\quad KNO_3 + 2\,Fe(OH)_2 + H_2O = KNO_2 + 2\,Fe(OH)_3$$

$$(2)\quad KNO_2 + 6\,Fe(OH)_2 + 5\,H_2O = 6\,Fe(OH)_3 + NH_3 + KOH$$

As can be seen from the equations 8 mols of $Fe(OH)_2$ are necessary for the reduction of 1 mol of nitrate. 1 mol of 0.1*N* potassium permanganate is equivalent to 0.7751 mg of NO_3. Process (2) can also take place quantitatively and rapidly without catalysis. Process (1) requires a strong alkaline medium. At a concentration of 3% hydroxide suggested by us the reduction amounts to 1-3% without catalyst. In the presence of silver — in form of silver diammine sulfate — the reduction is complete.

The first experiments were made with potassium nitrate solution. The smallest and greatest amount of nitrate which can be determined, the effect of the concentration of alkali hydroxide and catalyst on the reduction, further the time and the strength of the boiling were investigated.

The experiments showed that at nitrate amounts of less than 5 mg, the error is positive and increases with decreasing nitrate concentration. In the case of 5 mg nitrate the obtained values are satisfactory. At higher concentrations a slight negative error was observed.

TABLE I

DETERMINATION OF NITRATE

Blank: 45.96 ml 0.1*N* $KMnO_4$

Taken NO_3 mg	0.1 *N* $KMnO_4$ ml	Found NO_3		Difference mg
		mg	%	
1.882	43.48	1.922	102.14	+0.040
1.882	43.49	1.915	101.73	+0.033
4.662	39.93	4.674	100.26	+0.012
4.662	39.95	4.658	99.92	—0.004
9.335	33.95	9.309	99.72	—0.026
9.335	33.94	9.317	99.81	—0.018
13.998	27.94	13.967	99.78	—0.031
13.998	27.94	13.967	99.78	—0.031
18.652	21.94	18.618	99.82	—0.034
18.652	21.96	18.603	99.74	—0.049

The largest nitrate quantity which it was still possible to determine amounted to 20 mg assuming the use of a buret of 50 ml. This is only equivalent to ca 26 ml of permanganate, however, the ferrous ammonium sulfate must be employed at the oxidation in large excess owing to the formation of ferrous — ferric oxide (Fe_3O_4) with a variable ratio of Fe^{+2} to Fe^{+3}. In order that one buret should suffice for the titration of the blank and the determination, respectively, the upper limit of the nitrate to be determined has to be limited to 20 mg.

The fact that the errors of the different nitrate concentrations are quite constant, indicates the introduction of correction values. The following table contains these correction numbers in per cent of the found nitrate. The given value should be added, if it is denoted with +, and substracted if it has a negative sign. Our later data are already calculated with this correction, not regarding the experiments carried out in presence of interfering ions.

TABLE II

CORRECTION VALUES

Found NO_3mg	Correction %
20.0—6.0	+0.3
6.0—4.0	0.0
4.0	—0.2
3.5	—0.4
3.0	—0.6
2.5	—0.8
2.0	—1.0

The effect of the sodium hydroxide concentration is that at a concentration of less than 2.5% sodium hydroxide the reduction is not quantitative. At higher concentrations than this limit the reduction is quantitative and always gives satisfactory results at any increase of the alkaline concentration.

TABLE III

EFFECT OF THE ALKALINITY

Blank: 48.72 ml 0.1 *N* $KMnO_4$

Taken NO_3 mg	0,1 *N* $KMnO_4$ ml	30 % NaOH ml	Concentration of NaOH (*c*)%	Found NO_3%
14.577	30.22	5	1.2	98.65
	30.14	7	1.9	99.10
	29.97	9	2.6	100.00
	29.95	11	3.3	100.10
	29.96	13	4.0	100.05
	29.96	15	4.7	100.05

The catalyst is a silver diammine sulfate solution — prepared from saturated silver sulfate solution (see below). The variation of the amount of the catalyst employed showed that a minimum concentration is needed for a complete catalysis. Below this limit the reduced nitrate decreases with decreasing catalyst concentration.

The limit concentration of the silver solution contains 3.45 mg of silver pro sample.

The time necessary for a complete reduction depends on the concentration of the nitrate to be determined.

References p. 45.

TABLE IV

EFFECT OF THE CATALYST CONCENTRATION

Blank: 46.18 ml 0.1 N $KMnO_4$

Taken NO_3 mg	Taken catalysator		0.1 N $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
	solution ml	Ag mg		mg	%
16.144	10	11.5	25.42	16.139	99.97
	8	9.2	25.43	16.131	99.92
	6	6.9	25.42	16.139	99.97
	4	4.6	25.40	16.155	100.07
	3	3.45	25.40	16.155	100.07
	2.5	2.85	26.36	15.363	95.16
	2.0	2.3	28.98	13.355	82.73
	1.5	1.73	33.62	9.735	60.30

TABLE V

EFFECT OF THE TIME OF BOILING

Blank: 46.86 ml 0.1 N $KMnO_4$

Taken NO_3 mg	0.1 N $KMnO_4$ ml	Time of boiling (min)	Found NO_3%
7.549	36.29	4	98.56
7.549	36.14	7	100.10
15.054	28.98	5	92.36
15.054	28.03	8	97.25
15.054	27.51	11	99.93
18.268	25.63	7	90.38
18.268	23.37	12	99.97

The completion of the reduction is indicated through red litmus not changing. The time of boiling of the blank is without importance.

The intensity of boiling has a strong influence on the time of boiling. The previous statements for the time of boiling are valid only if a strong flame keeps the mixture boiling. On the other hand it is also proper to employ a strong flame, thus the boiling is more equal. Over a weak flame the precipitate may sink to the bottom of the flask and from time to time squirts.

The determination is carried out in a 200 ml flask into the neck of which a mouthpiece with a long tube is adjusted. This has a threefold purpose: to avoid air passing easily into the flask, i.e. the oxidation of the formed $Fe(OH)_2$ by air, secondly to inhibit that the solution squirts out under boiling and finally to inhibit the too strong evaporation of the solution. The measures of the mouthpiece are:

the length of the tube is 20-25 cm and its diameter 1 cm. The length of the part sinking into the flask is 4 cm, the diameter corresponding to the neck of the flask (Fig. 1).

The volume of the liquid is determined by the condition that too large volumes bump easily out, especially in the course of the neutralization, however, a too small solution can boil down.

For the rest to insure a quiet boiling pieces of broken sinter glass were employed during the experiments. More porous kinds (G_2 and G_3 of the Jenaer Sinterglas) were used, 3-4 pieces, 5-6 mm in diameter.

The silver diammine sulfate solution is added when the sample already boils for 5 minutes. The ferrous sulfate solution must be poured into the flask with great care. The external part of the pipet is wiped dry in order to avoid the precipitation of $Fe(OH)_2$ by the ammonia vapor streaming out.

Between the addition of the solutions of $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ and of $[Fe(NH_4)_2](SO_4)_2$ at least 2 minutes may elapse. The silver complex remains dissolved during this time in consequence of the excess of the ammonia. Subsequently the ammonia evaporates and silver oxide is precipitated which cannot exert a catalytic effect. Therefore, the silver solution cannot take part in the preliminary boiling expelling the oxygen from the mixture.

After the completion of the reduction the sulfuric acid should be pipetted into the flask through the mouthpiece. Great care must be taken that the boiling does not stop, or is not too keen. The heat of the neutralization makes the boiling stronger, later, however, the adding of the acid cools the liquid and enables the air to enter the flask. A simultaneous regulation of the flame can compensate the effect of the acid.

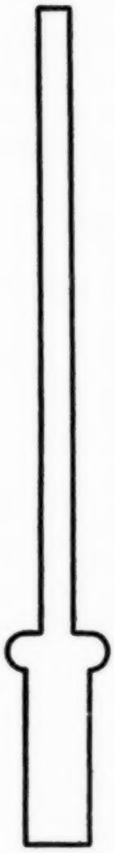


Fig. 1

The added sulfuric acid dissolves the Fe_3O_4 formed by the reduction of the nitrate. The time of dissolution depends upon the amount of the reduced nitrate. The greater the concentration of the nitrate the more Fe_3O_4 is formed and the slower is the dissolution of the precipitate. The time required for the complete dissolution of a precipitate of 15-20 mg nitrate may amount to 3 minutes. Boiling must be continued till the liquid becomes completely clear and pale yellowish green. Then boiling should be stopped and the mouthpiece washed into the flask, similarly the neck of the flask should be rinsed and covered on cooling. After cooling the excess of the ferrous sulfate is titrated with permanganate till a pale orange colour appears.

As already mentioned, the determination is conjoint with the titration of a blank. In this case the procedure should be made in the way described above, only a corresponding volume of distilled water is taken instead of the nitrate.

On acidification the precipitate dissolves very rapidly and after cooling the crystals of finely dispersed silver appear on the bottom of the flask. Their disappearance during the titration indicates the oxidation of the fine silver by permanganate.

The formation of metallic silver is due to the reaction :

$$Fe^{+2} + Ag^{+} \rightleftharpoons Fe^{+3} + Ag$$

This equilibrium was investigated in acid and neutral solutions [9, 12]. According to our observations it also sets in alkaline medium. In hot acid solution the equilibrium shifts to the left, therefore, the silver crystals only appear in the cooled blank. In the case of the determination of nitrate the formed ferric ions shift the process to the left and no silver precipitate can be observed.

SOLUTIONS

30% sodium hydroxide. Carbonate free hydroxide is taken and dissolved in boiled distilled water.

Ferrous ammonium sulfate solution. Into 600 ml of boiled and cooled distilled water 40 ml of concentrated sulfuric acid are poured and in this solution 190 g of crystalline ferrous ammonium sulfate are dissolved. After the dissolution, the liquid should be filtered rapidly and filled up to 1000 ml. 10 ml of this solution reduces about 45-48 ml of 0.1*N* permanganate. The average alteration of the strength of this solution is 0.1 ml of 0.1 *N* permanganate pro die.

The preparation of the silver diammine sulfate solution is as follows: A concentrated solution of 5 g of silver nitrate is poured into 8-10 ml of hot dilute sulfuric acid when silver sulfate precipitates. The mixture is cooled and the precipitate is washed four or five times with cold water. Then a saturated solution is made at room temperature and to each 100 ml of this saturated solution 15 ml of ammonia are added. The solution of the complex salt is not stable, after two or three weeks silver precipitates. The solution of the silver sulfate can be kept in dark.

30% sulfuric acid.

PROCEDURE

The sample in which the nitrate is to be determined is introduced into a 200 ml flask and distilled water is added till the volume of the solution amounts to 80 ml. Then 10 ml of the 30% sodium hydroxide solution are pipetted in and heated over asbestos. After boiling for 5-6 minutes 10 ml of the silver diammine sulfate solution are dropped into the boiling mixture and 10 ml of ferrous ammonium sulfate added. The mouthpiece is adjusted into the neck of the flask. A black precipitate forms and the boiling is continued for 10-15 minutes depending on the amount of the nitrate to be determined. The completion of the reduction can be controlled by the fact that red litmus paper does not change. Then 40 ml of 30% sulfuric acid are dropped in through the mouthpiece very carefully, so that the boiling should neither stop, nor be too vigorous. After complete dissolution of the precipitate and the solution becoming quite clear the flask is taken from the fire, the mouth piece and the neck of the flask are rinsed into the flask and on cooling covered with a reversed beaker. After cooling the unoxidized ferrous ion will be titrated with 0.1 *N* potassium permanganate.

THE PROCEDURE IN PRESENCE OF FOREIGN IONS

The method was investigated in presence of foreign ions in detail. The foreign ions can be classified into three groups from the point of view of their effect.

The ions of the first group do not interfere with the method, even if they are present in large amount: Al^{+3}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, As^{+5}, Sn^{+4}, Mg^{+2}, Mo^{+6}, U^{+6}, W^{+6}, furthermore the following anions: ClO^-, PO_4^{-3}, $B_4O_7^{-2}$, CH_3COO^-, ClO_4^-. The data obtained with these ions are summarized in the following table:

TABLE VI

EFFECT OF FOREIGN IONS I

Taken NO_3 mg	Taken foreign ion mg	0.1 *N* $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
			mg	%
Blank	0	44.88	—	—
Blank	105 Al^{+3}	44.86	—	—
16.144	121 ,,	24.10	16.147	100.02
	105 ,,	24.10	16.147	100.02
Blank	0	42.72	—	—
Blank	96 Zn^{+2}	42.71	—	—
16.144	6 ,,	21.96	16.139	99.97
	96 ,,	21.94	16.155	100.07
Blank	0	44.78	—	—
Blank	120 Cd^{+2}	44.76	—	—
16.144	10 ,,	24.00	16.147	100.02
	120 ,,	24.01	16.139	99.97
Blank	0	48.44	—	—
Blank	145 As^{+5}	48.44	—	—
16.144	14.5 ,,	27.69	16.131	99.92
	145 ,,	27.66	16.155	100.07
Blank	0	48.39	—	—
Blank	60 Sn^{+4}	48.36	—	—
16.144	7.5 ,,	27.62	16.139	99.97
	60 ,,	27.60	16.155	100.07
Blank	0	42.50	—	—
Blank	150 Mg^{+2}	42.52	—	—
14.687	15 ,,	23.62	14.686	99.99
	150 ,,	23.60	14.701	100.10
Blank	0	37.67	—	—
Blank	72 Mo^{+6}	37.66	—	—
14.687	4.5 ,,	18.79	14.678	99.94
	72 ,,	18.77	14.694	100.05
Blank	0	42.55	—	—
Blank	90 U^{+6}	42.55	—	—
14.687	3.8 ,,	23.65	14.694	100.05
	90 ,,	23.64	14.701	100.10
Blank	0	42.37	—	—
Blank	52 W^{+6}	42.36	—	—
14.687	3.2 ,,	23.50	14.670	99.89
	52 ,,	23.49	14.678	99.94

Taken NO_3 mg	Taken foreign ion mg	0.1 *N* $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
			mg	%
Blank	0	42.29	—	—
Blank	680 Cl^-	42.27	—	—
14.687	40 ,,	23.39	14.686	99.99
	680 ,,	23.40	14.678	99.94
Blank	0	46.35	—	—
Blank	70 PO_4^{-3}	46.35	—	—
18.476	9 ,,	22.59	18.472	99.98
	70 ,,	22.60	18.464	99.93
Blank	0	46.12	—	—
Blank	64 $B_4O_7^{-2}$	46.10	—	—
18.476	8 ,,	22.36	18.464	99.93
	64 ,,	22.34	18.479	100.02
Blank	0	46.94	—	—
Blank	92 CH_3COO^-	46.93	—	—
18.476	11.5 ,,	23.16	18.487	100.06
	92.0 ,,	23.19	18.464	99.93
Blank	0	46.77	—	—
Blank	160 ClO_4^-	46.76	—	—
18.476	20 ,,	23.02	18.464	99.93
	160 ,,	23.01	18.472	99.98

The cations and anions belonging to the second group interfere with the determination of the nitrate, however, their disturbing effect can be easily eliminated or compensated. The cations of this group are: V^{+5}, As^{+3}, Sn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Mn^{+2} and also the following anions: Br^-, ClO_3^-, BrO_3^-, CO_3^{-2}, HCO_3^-, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$.

TABLE VII

EFFECT OF FOREIGN IONS II

Taken NO_3 mg	Taken foreign ion mg	0.1 *N* $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
			mg	%
Blank	0	42.82	—	—
Blank	60 V^{+5}	42.48	—	—
14.687	20 ,,	23.95	14.670	99.89
	60 ,,	23.94	14.678	99.94
Blank	0	46.04	—	—
Blank	20 Sn^{+2}	47.84	—	—
Blank	2 ,,	46.27	—	—
16.144	20 ,,	27.37	15.866	98.28
	2 ,,	25.60	16.022	99.24

Taken NO_3 mg	Taken foreign ion mg	0.1N $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
			mg	%
Blank	0	46.22	—	—
Blank	20 Mn^{+2}	42,66	—	—
Blank	3 ,,	45.42	—	—
16.144	20 ,,	22.02	15.998	99.10
	3 ,,	24.49	16.233	100.49
Blank	0	43.26	—	—
Blank	20 Co^{+2}	41.53	—	—
Blank	3 ,,	43.12	—	—
16.144	20 ,,	21.33	16.022	99.24
	3 ,,	22.25	16.176	100.20
Blank	0	48.51	—	—
Blank	30 Ni^{+2}	48.31	—	—
Blank	10 ,,	48.34	—	—
16.144	30 ,,	27.40	16.363	101.35
	10 ,,	27.58	16.223	100.49
Blank	0	41.51	—	—
Blank	20 SO_3^{-2}	41.53	—	—
Blank	200 ,,	41.65	—	—
14.687	20 ,,	22.67	14.603	99.43
	40 ,,	22.72	14.564	99.17
	200 ,,	27.96	10.505	71.51
Blank	0	46.28	—	—
18.476	44 $S_2O_8^{-2}$	22.49	18.494	100.10
	11 ,,	22.50	18.487	100.06

TABLE VIII

EFFECT OF FOREIGN IONS III

Taken NO_3 mg	Taken foreign ion mg	Taken Ag mg	Ag mol / foreign ion mol	0.1 N $KMnO_4$ ml	Found mg	NO_3 %
Blank	0	15.1	—	38.40	—	—
Blank	1.4 As^{+3}	15.1	3.78	38.92	—	—
14.687	1.4 ,,	15.1	3.78	19.93	14.316	97.48
Blank	7.0 ,,	15.1	0.75	39.90	—	—
14.687	7.0 ,,	15.1	0.75	33.34	3.922	26.70
Blank	0	11.5	—	42.17	—	—
Blank	8 Br^-	11.5	1.06	42.15	—	—
	8 ,,	11.5	1.06	23.26	14.694	100.05
14.687	16 ,,	23.0	1.06	23.27	14.686	99.99
	16 ,,	11.5	0.53	23.73	14.285	97.27

Vanadium is also reduced by ferrous hydroxide and the blue color of vanadium (IV) gave an intensive green with the yellow color of the ferric ions. At the titration the permanganate oxidizes the vanadium back to the pentavalent state and thus no interference could arise, however, this latter oxidation is slow and therefore, the observation of the end point is difficult. Titration at 60-70°C in a moderate CO_2 atmosphere always gave satisfactory results.

The arsenite reduces the silver from the catalysator and itself changes into arsenate. If the silver is present in excess the determination of nitrate can be made as the arsenate does not interfere. The results, however, are unsatisfactory, namely the permanganate requirement is larger and the found nitrate is smaller than the taken sample. This phenomenon can be interpreted by the fact that the metallic silver formed at the oxidation of arsenite reacts with the ferric ions according to the equation: $Ag + Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+2} + Ag^{+}$ involving a larger consumption of permanganate. If the arsenite is present in excess, the reduction of the nitrate cannot take place as the arsenite poisons the catalysis. Therefore, the arsenic if it is present in trivalent state, must be oxidized before the determination of the nitrate by hydrogen peroxide to pentavalent form.

Similarly stannous ion also reduces the catalysator, however, the excess of stannous ion does not poison the catalysis, thus enabling the reduction of the nitrate. Of course, the reduction carried out by stannous ion: $2\ Fe^{+3} + Sn^{+2} = 2\ Fe^{+2} + Sn^{+4}$ must also be taken into consideration and either the corresponding amount of stannous tin must also be added to the blank, (see the table) or the stannous tin must be oxidized to stannic state by hydrogen peroxide.

The behavior of Mn^{+2} as well as that of Co^{+2} is similar to that of stannous ion. The hydroxide formed from these ions can be oxidized easily by air, furthermore it reduces the catalysator too:

$$Mn(OH)_2 + O = MnO_2 \cdot H_2O$$
$$Mn^{+2} + 2\ Ag^{+} + 4\ OH^{-} = MnO_2 \cdot H_2O + 2\ Ag + H_2O$$

All these products oxidize ferrous hydroxide. At the determination of the nitrate the blank must either contain the corresponding amount of these ions, or another simpler and more accurate way can be used being valid in the case of Ni^{+2} too. The hydroxide of the latter is not oxidized by air but also reduces the catalysator. This interference can be eliminated as follows:

It may be assumed that the hydroxide of these cations will not be oxidized in the presence of ferrous hydroxide. Thus the succession of the introducing of the reagents must be changed. Instead of the hitherto used succession: nitrate —alkaline hydroxide—boiling—catalysator silver solution—ferrous sulfate, we employed the following one: alkaline hydroxide in corresponding strength and volume — boiling — ferrous sulfate — nitrate — catalysator solution. Thus the interfering effects mentioned previously are all eliminated and the results become satisfactory. Of course, at the blank the same succession must be applied.

References p. 45.

At reduction of nitrate the cupric-copper was completely reduced to cuprous state, which can, however, be reoxidized smoothly by permanganate. Thus no difference should be expected between blanks with, and without copper. However, in presence of copper less permanganate was consumed owing to the fact that in the acidified sample on boiling a part of the cuprous ion is oxidized by sulfuric acid. This uncontrollable process necessitates the removal of the copper before the determination of the nitrate, nevertheless, the copper itself is an excellent catalysator for the reaction between nitrate and ferrous hydroxide.

Among the anions the bromide interferes as it is oxidized by permanganate. If the superfluous catalysator solution precipitates the bromide as silver bromide the reduction takes place and the results are satisfactory. The precipitated silver bromide becomes under boiling more compact thus not disturbing the titration.

Chlorate and bromate are also reduced by ferrous hydroxide, even without catalysator and in this case also Fe_3O_4 forms. At the determination of nitrates these ions are treated with sodium sulfite and sulfuric acid and after half an hour the excess of the sulfurous acid expelled by boiling. Then the nitrate can be determined in the usual manner.

This circumstance enables the simultaneous determination of nitrate and chlorate. In one of the samples nitrate and chlorate are determined together, in the other, after removing the chlorate only the nitrate is measured. The difference between these two measurements gives the amount of the chlorate.

TABLE IX

DETERMINATION OF NITRATE AND CHLORATE

Blank: 47.56 ml 0.1 *N* $KMnO_4$

Taken NO_3 mg	Taken ClO_3 mg	0.1 *N* $KMnO_4$ ml (1)	0.1 *N* $KMnO_4$ ml (2)	Found NO_3		Found ClO_3	
				mg	%	mg	%
10.115	14.521	24.06	34.55	10.084	99.69	14.591	100.48
		24.09	34.48	10.138	100.23	14.452	99.52
		24.06	34.53	10.100	99.84	14.563	100.29
		24.05	34.45	10.162	100.46	14.466	99.62

The presence of carbonates and of hydrocarbonates interferes inasmuch as they cause frothing in the sample. Before the determination an acidification with sulfuric acid removes the carbonates.

Sulfite does not disturb the procedure, even in amounts of 40-50 mg pro sample. There is no more permanganate consumption. This is due to the fact that on acidification under boiling sulfur dioxide volatilizes sooner, before Fe_3O_4 could dissolve and sulfurous acid could exert its reducing effect on the ferric ion [14].

References p. 45.

The persulfates may be reduced by ferrous ion in acid, as well as in alkaline media, thus rendering impossible the determination of the nitrate. On the other hand, the persulfates decompose on boiling with sulfuric acid for several minutes quantitatively and in this solution the determination of nitrate can already take place.

Finally the third group contains the ions, the presence of which entirely stops the catalytic reduction, they can also be considered to be poisons of the catalysator. A determination of the nitrate can by no means be carried out before these ions were removed. They are: Sb^{+3}, Sb^{+5}, Hg_2^{+2}, Hg^{+2}, Bi^{+3}, Pb^{+2}, Cr^{+3}, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{-2}$, I^-, IO^-, IO_3^-, S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$.

The catalysis poisoning effect of some of the ions of this group (Sb^{+3}, Sb^{+5}, Hg_2^{+2}, Hg^{+2}, Bi^{+3}, Pb^{+2}, Cr^{+3}, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{-2}$) is revealed by the fact that in their presence colloidal ferric hydroxide forms yielding silver ferrite with silver oxide [7, 8, 11, 15, 16]. The silver ferrite does not exert any catalytic effect. As the necessary amount of permanganate for the blanks in presence of interfering ions does not differ from that needed for the blanks carried out without these interferences, the aforementioned assumption is supported.

The disturbing effect of the other ions (I^-, IO^-, IO_3^-, S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$) is manifested by the fact that the formed silver precipitate absorbs the remaining silver ions and thus no catalytic process can take place.

The following table shows the limiting concentrations of these interfering ions.

TABLE X

EFFECT OF INTERFERING IONS

Taken NO_3 mg	Taken interfering ion mg	0.1*N* $KMnO_4$ ml	Found NO_3	
			mg	%
Blank	0	46.22	—	—
Blank	1.12 Sb^{+5}	45.24	—	—
16.144	0.42 ,,	24.44	16.114	99.82
Blank	0	43.06	—	—
Blank	1 Hg^{+2}	42.95	—	—
16.144	1 ,,	22.29	16.099	99.72
Blank	0	48.55	—	—
Blank	2.1 Bi^{+3}	48.57	—	—
16.144	0.49 ,,	27.78	16.099	99.72
Blank	0	48.80	—	—
Blank	2 Pb^{+2}	48.82	—	—
16.144	0.3 ,,	28.03	16.099	99.72
Blank	0	42.75	—	—
Blank	4 Cr^{+3}	42.81	—	—
16.144	0.5 ,,	22.17	16.014	99.19

THE REMOVAL OF INTERFERING SUBSTANCES

The interfering substances are removed through soda. Lead can be precipitated through ammonium carbonate. Arsenic and stannous tin should be oxidized by hydrogen peroxide. The interfering anions should be precipitated by barium chloride or silver sulfate respectively. Only chlorate remains in the solution and this should be reduced in acid medium by sodium sulfite to chloride, thus no more disturbing the process.

SUMMARY

The reduction of nitrate through ferrous hydroxide at a sodium hydroxide concentration of 3% on the catalytic action of silver is quantitative and enables the determination of nitrates.

Measured ferrous salt reduces the nitrate and the excess is back-titrated. The most common ions accompanying the nitrate do not interfere with the method.

RÉSUMÉ

La réduction des nitrates par l'hydroxyde de fer (II) (NaOH 3%), catalysée par l'argent, est quantitative et permet leur dosage.

On réduit les nitrates à doser par une solution titrée d'un sel de fer (II), en excès, et on titre l'excès. Les ions accompagnant en général les nitrates ne gènent pas.

ZUSAMMENFASSUNG

Die durch Silber katalysierte Reduktion der Nitrate mit Hilfe von $Fe(OH)_2$ in Gegenwart von 3% NaOH ist quantitativ und kann zur Bestimmung der Nitrate dienen.

Man reduziert die zu bestimmende Nitrate mit einer titrierten Lösung eines Fe (II)- Salzes im Überschuss und titriert den unverbrauchten Überschuss zurück. Die Ionen, welche Nitrate im allgemeinen begleiten, stören diese Bestimmung nicht.

REFERENCES

[1] O. Baudisch, *Ber.*, 52 (1919) 41; 54 (1921) 406.
[2] O. Baudisch and P. Mayer, *Biochem. Z.*, 107 (1920) 1.
[3] O. Baudisch and L. A. Welo, *J. biol. Chem.*, 64 (1925) 758.
[4] F. C. Bowmann and W. W. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, 7 (1915) 766.
[5] S. H. Carsley, *J. phys. Chem.*, 34 (1930) 186.
[6] J. Cotte and E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, (1946) 542.
[7] *Gmelins Handbuch*, Eisen, System Nr. 59. Tl. B. 122.
[8] G. Grube, *Z. Elektrochem.*, 20 (1914) 340.
[9] A. Hoenig, *Z. anal. Chem.*, 54 (1915) 448.
[10] P. Karsten and C. A. J. Grabé, *Chem. Weekblad*, 44 (1948) 237-8.
[11] A. Krause and A. Lewandowski, *Z. anorg. allg.Chem.*, 239 (1938) 305.
[12] L. Szebellédy, *Z. anal. Chem.*, 73 (1928) 145; 74 (1928) 232.
[13] N. A. Tananaeff, *Z. phys. Chem.*, 114 (1925) 49.
[14] W. Wardlaw and F. H. Clews, *J. Chem. Soc.*, 117 (1920) 1099.
[15] A. Wieland and W. Franke, *Ann.*, 464 (1928) 178.
[16] C. Zimmermann, *Ann.*, 199 (1879) 11.

Received August 22nd, 1950

QUANTITATIVE SEMIMICRO INORGANIC PROCEDURES

by

CHARLES L. RULFS

Dept. of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor (U.S.A.)

INTRODUCTION

The wide popularity of micro and semimicro quantitative organic procedures is undoubtedly to be attributed to their timesaving features more than to any justification based on limited availability of sample; this factor has been well discussed by HALLETT[1]. With respect to all typical analytical operations with the possible exception of weighing (dissolution of the sample, evaporations, filtration and washing, drying or ignition, etc.) the same favorable time comparisons would seem to apply to inorganic procedures. The approximate figures recorded in Table I emphasize this point. Reduced-scale techniques, however, have only been applied te inorganic procedures in relatively isolated instances.

TABLE I

MACRO *vs.* MICRO TIME-REQUIREMENTS FOR TYPICAL ANALYTICAL OPERATIONS

Operation	Time required, min	
	Macro	Micro
Solution or fusion	30	12
Bringing a liquid to b.p.	20 (200 ml)	2 (2 ml)
Evaporation to dryness	70	10
Filtration and washing	45	10
Drying or ignition of pp'tt.	60	15
Cooling prior to weighing	50	25
Electrodeposition	80	30

This discrepancy in practice appears to rest in large part on a rather fundamental difference between organic and inorganic analytical problems; whereas both macro and micro organic procedure tends to fall in the "unit-operations" category, "multiple-operations" involving six or more samples are conventional in inorganic practice. Accordingly, while the microchemist may well boast that his micro-drying-block will dry a precipitate in only 15 minutes

References p. 54.

whereas 30 to 40 minutes are required in a conventional drying oven, it is also true that six samples would require six times 15 minutes of his time against only 35 minutes with a drying oven. Nor does his salvation lie in obtaining six drying-blocks, since it would require much more than 15 minutes to place six microbeakers and filtersticks into position, adjust the temperature of each block, regulate the suction devices, etc.

The situation just noted applies as well to other operations. Thus, while a *single* "filter-paper and funnel" macro filtration *is* a rather slow and inefficient process, very *little additional time* is involved when a rack of *six* funnels is handled at one time. Hence the situation evidenced in Table I, which is based upon a *single* sample, no longer holds true when two or more samples are considered. Taking the time for a single-sample microdetermination as unity, a rough comparison of the time-requirements for macro *vs.* micro practice as a function of the number of samples handled is presented graphically in Fig. 1. The figures employed in devising this graph are exclusive of weighing-time and are based on typical gravimetric procedures (volumetric and electrolytic procedures show the same trends but not as markedly). In general, one may conclude that two or more samples may be handled as efficiently by macro- as by micro-scale techniques.

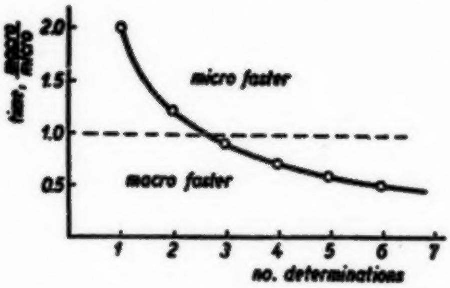


Fig. 1. Relative time required for macro *vs.* micro inorganic analyses as a function of the number of samples processed at one time. Based upon a single micro-determination as unity

Much time, unfortunately, has been devoted to devising microapparatus which will accommodate a single determination. Water baths, filter assemblies, drying devices, etc., are more often than not designed to hold a single micro beaker (see, e.g., the excellent and extensive descriptions of microanalytical ware in p. 4 to 145 of Hecht and Donau[2]). Practical inorganic work involving six or more samples is nevertheless possible employing a semimicro scale and enjoying an appreciable saving of time over macro practice. Selected gravimetric, volumetric, and electrolytic procedures using samples of 23 to 62 mg are discussed from the standpoint of time-required and accuracy-obtained.

EXPERIMENTAL

All weighings were performed on an Ainsworth keyboard type TCX semimicro balance. Weights were recorded to the nearest 0.005 mg, and the reproducibility of the balance using this practice was found to be plus or minus 0.01 mg. The "flannel and chamois" wiping technique was not employed in the case of the one low-temperature drying form used; its omission, however, results in only a small saving in time since its inclusion somewhat shortens the time required for cooling prior to weighing (see, e.g., p. 192 BENEDETTI-PICHLER[3]). Earlier experiments by the author using glass vessels of 7 to 8 grams mass and a microanalytical balance, indicate that a weight-reproducibility of between 0.008 and 0.011 mg is attainable without employing the wiping technique provided that a drying-temperature reproducibility of plus or minus 5° C is maintained. The simplification is therefore justified for most semimicro work.

Electrolyses were conducted in the CLARK AND HERMANCE cell[4] employing air stirring and a conventional power source. Since only two cells and two pair of electrodes were available, only two electrodepositions could be conducted at one time. This situation, however, does not differ from the custom in macropractice except for rather special installations.

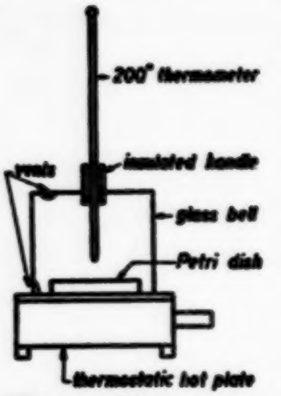


Fig. 2. Fisher Micro Dome Oven. A thermostatic hot-plate regulates the temperature of a small glass-enclosed chamber

Six or eight small vessels may be dried very conveniently in the compact hot-plate type of oven (Fisher Micro Dome Oven), consisting of a thermostatically controlled hot-plate bearing a glass shelf and larger glass cover (Fig. 2). The availability of several such devices in the laboratory will permit concurrent work with determinative forms requiring a variety of drying temperatures.

Ignitions were conducted in a small muffle furnace (Temco Model GRP) using porcelain ignition capsules to seat the crucibles. The employment of a "small" muffle has the particular virtue that the requisite temperatures are more quickly attained.

0.05000 normal potassium bichromate solution was made up and used at 25° C. Calibrated burets of 10 × 0.02 or 5 × 0.01 ml capacity were used. A silver reductor of reduced size was found convenient (Fig. 3).

For convenience, samples for the two gravimetric determinations were dispensed by gravimetric-aliquoting of a standard solution of known weight-percent composition. This could be done with sufficient accuracy by weighing to the nearest 0.5 mg on a conventional analytical balance.

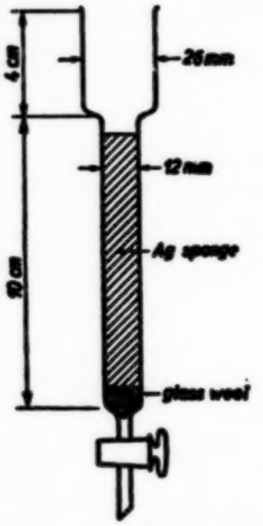


Fig. 3. Small silver reductor. Dimensioned for semimicro work with 5 to 20 ml volumes of solutions.

VOLUMETRIC IRON

The direct determination of iron after reduction in 10%

References p. 54.

hydrochloric acid with the silver reductor[5] and using a mild oxidant such as bichromate is a particularly selective procedure. Molybdenum is the only common interference, and must be removed prior to the reduction by acid-sulfide precipitation or other means.

Procedure

A sample of 20 to 70 mg is weighed into a clean 8 ml platinum crucible and treated with 0.5 to 0.6 ml of conc. hydrochloric acid and 6 or 7 drops of hydrofluoric acid. The mass is warmed gently until it is reduced to *c.* 0.1 ml volume. If dissolution of the sample appears to progress satisfactorily with this treatment, 2 ml of 1:1 hydrochloric acid are added and the solution is transferred to a 30 or 50 ml beaker while washing generously and diluting finally to 10 ml volume. If the sample is incompletely attacked with acids, the mass is taken to dryness, 0.5 g of anhydrous sodium carbonate is added, and the whole fused to a clear melt. The cooled crucible is treated in a covered 100 ml beaker with 8-10 ml of hot water, adding conc. hydrochloric acid dropwise until the mass is dissolved and the alkali neutralized. The crucible is rinsed and withdrawn, 3 ml of 1:1 hydrochloric acid are added to the beaker and the volume adjusted to 15 ml. Unless the reductor contains acid from a previous pass, the following solutions are passed in order and collected in a 50 ml Erlenmeyer flask; (excess water in reductor, discarded). 5 ml of 10% HCl the sample solution in 10% HCl, a 5 ml rinse of the sample vessel with 10% HCl, a second 5 ml rinse with 10% HCl, 5 ml additional of HCl to rinse the reductor, (10 to 15 ml of water to fill the reductor unless a succeeding determination follows immediately). Two ml of syrupy phosphoric acid and 1 drop of 0.2% sodium diphenylamine sulfonate indicator solution are added. The solution is titrated slowly with 0.05 *N* bichromate until near the end point, when an additional drop of indicator solution is added.

TABLE II

SEMIMICRO VOLUMETRIC DETERMINATION OF IRON

Material	Sample mg	% Fe	
		Found	Theory
Argillaceous Limestone (Bur. Std. No. 1a)	56.34	1.14	1.14
	51.09	1.13	
	62.18	1.14	
Slag (52.5% SiO_2, 1% Al_2O_3, 1.5% CaO, 4.4% MgO)	23.06	27.20	27.35
	28.24	27.52	
	25.11	27.61	
	23.78	27.46	
	24.83	27.16	
Crescent Iron Ore (Bur. Std. No. 26)	40.27	58.49	58.62
	38.86	58.65	
Sibley Iron Ore (Bur. Std. No. 27b)	33.76	67.92	68.23
	36.35	68.15	
Magnetite Iron Ore (Bur. Std. No. 29a)	35.12	69.41	69.45
	32.53	69.50	
	34.71	69.36	

and the titration concluded. A gross blank-correction (for reagents, indicator, and reductor) of from 0.03 to 0.05 ml was always found for the conditions cited. This, of course, should be individually established and will be slightly larger when the carbonate fusion is required.

Typical results by this procedure are given in Table II. A 5 ml buret was used in the case of the first two samples. Fusion was employed in the case of the Crescent and the Sibley ores. The precision and accuracy of the technique can be seen to compare very favorably with macro practice. There is some justification for concluding that the inferior precision in the case of the sample labelled "slag" is due to poor sampling and heterogeneity (the material was ground only to 40-mesh size). Six acid-soluble samples could be processed in seventy minutes inclusive of weighings.

GRAVIMETRIC CHLORIDE AND ZINC

The standard gravimetric procedures of chloride as the silver salt and zinc as the pyrophosphate were selected as common and typical cases for study. Attention was focused on the time required and precision obtained in the basic "determination" only, without regard for preliminary separation techniques. Samples were taken from carefully standardized solutions of sodium chloride in 0.1% nitric acid and zinc sulfate in 1% sulfuric acid.

Chloride Procedure

A sample containing 2 to 20 mg of chloride is dispensed into a 30 or a 50 ml beaker and diluted to *c.* 20 ml volume. 0.5 *M* silver nitrate is added dropwise, while swirling the solution, until an excess of 3 or 4 drops is present. The beakers are then warmed on the hot plate to near boiling, removed, and set aside for 10 or 15 minutes with occasional stirring. The precipitate is filtered with suction through a 1.5 ml Gooch cricuble (Coors No. 0) which has been tared after drying for 30 min at 150° C. The transfer of the precipitate may be accomplished either by manual pouring or by a suction-filter-siphon which connects to the crucible through a suitable one-hole rubber stopper (about the middle one-third of a No. 0 stopper). While the author agrees with the observation of INGRAM AND WATERS[8] that the WINTERSTEINER transfer-assembly is unreliable, the simpler modification of a siphon-tube entering the crucible through a one-hole stopper seems to give little difficulty. The last traces of precipitate are transferred and washed with 6 or 8 ml of 0.5% nitric acid (in smaller portions), employing a "feather" police-man if necessary, followed by 2 or 3 2-ml portions of 10% alcohol. Suction is continued for several minutes after the final wash. The crucibles and their contents are then dried for *c.* 30 minutes on a hot plate oven. The crucibles are cooled in an aluminum desiccator (containing no desiccant) for 10-15 min, and then on a metal cooling block alongside the balance for a further 8-10 minutes prior to weighing.

Zinc Procedure

The acidic sample solution, contained in a 50 ml beaker, is diluted to 25 ml volume, treated with 1-2 drops of methyl red indicator and neutralized by dropwise addition of 1:1 ammonia using no more than 1-2 drops excess. The beakers are transferred to a warm hot plate and the solutions treated with 10% diammonium hydrogen phosphate reagent. The reagent is added, dropwise, while stirring, to 0.2-0.3 ml excess. The suspensions are warmed for 8 or 10 min with intermittent stirring. The beakers are then placed in a shallow bath containing cool water (a

large crystallizing dish is convenient) and the precipitates are allowed to settle. Several drops of reagent are carefully added to each determination to check for completeness of precipitation. The determinations should stand for at least 20 minutes with occasional stirring. Filter with suction through a tared (after drying at 1000° C.) 8 ml porcelain frit crucible (Royal Berlin No. 0.9974 A2). Transfer by manual pouring using 15 to 20 ml of cooled distilled water as a wash. The wash water is delivered from a graduated 50 ml micro wash bottle and the volume used is noted. Several ml of 50% ethanol are used as a final wash (a few drops may well be applied earlier as an aid in transferring the last traces of precipitate). The frits are sucked as dry as possible, removed to porcelain ignition capsules and placed in the *cold* muffle. The muffle is turned on for fastest heat, and the crucibles may be removed as soon as a temperature of 950-1000° C is attained (the entire process required about 25 min with the furnace used). Any deviations from this technique for adaption to other types of apparatus must allow for (a) predrying at 110-160° to avoid cracking the frits, (b) gradual increase of temperature beyond this point to prevent too vigorous an expulsion of ammonia and water, and (c) a final temperature of at least 900° should be reached. The crucibles and capsules are first cooled from red heat on an open asbestos board (Transite) for *c.* 5 min before the crucibles (alone) are distributed on the clean porcelain plate in a sizeable descicator of conventional design (but which should contain either no desiccant or a very weak agent such as calcium chloride) for a cooling period of 15 min. The crucibles are finally placed for 10 min on a metal block beside the balance before weighing. A solubility correction of 0.11 mg per 10 ml of wash water used is applied to each recorded weight of zinc pyrophosphate.

TABLE III

SEMIMICRO GRAVIMETRIC CHLORIDE AND ZINC

Chloride as AgCl (Cl in mg)		Zinc as $Zn_2P_2O_7$ (Zn in mg)	
Taken	Found	Taken	Found
2.00	2.01 2.00	2.09^5	2.10^5 2.09^5
5.01	5.01 5.02 5.03 5.01	5.24^5	5.25 5.25
10.02	10.00 10.03 9.99 10.01	10.49	10.48 10.50
20.04	20.03 20.07	20.98	20.97 21.01
25.05	25.04 25.05	52.45	52.43 52.37 52.52 52.47

The treatment of six chloride samples required about 60 minutes, while six zinc samples were processed in about 110 minutes inclusive of the digesting and cooling periods (which time, of course, may be used in part for other work). It is felt that these times represent a considerable improvement over the comparable case in macro work. The precision and accuracy of the results obtainable leave little to be desired as is evident from the data given in Table III.

ELECTROLYTIC COPPER

Despite the absence of any favorable gravimetric factor, the electrodeposition of copper as the metal retains its popularity because of its simplicity, cleanliness, and rather good separation features (in a nitric acid medium). The only common interferences are fairly readily removable, silver as the chloride and tin as metastannic acid. The latter is no longer so tedious since the introduction by CALEY AND BURFORD[7] of the ammonium iodide volatilization technique, which not only gives reliable tin values but also expedites the necessary recovery of impurities for subsequent copper and lead determinations. The PREGL cell, which is prone to give low results with nitric acid media, is best replaced with the more convenient design of CLARK AND HERMANCE. The air-stirring employed with the latter has the further advantage of permitting direct copper determinations on ferrous alloys as pointed out by MACNEVIN AND BOURNIQUE[8].

Procedure

The sample solution, which preferably contains at least 5 mg and not more than 50-60 mg of copper, is transferred to the electrolytic cell and adjusted to 8-12 ml volume. In general, the free acidity of the final volume should either correspond to 3-4% nitric acid or to a mixture of 1-2% sulfuric acid plus 2% nitric acid (sulfuric acid is desirable as the initial solvent for many corrosion-resistant alloys, or it may be introduced in freeing the solution of chlorides by fuming). For details concerning the electrolyte composition with ferrous samples, the paper of MACNEVIN AND BOURNIQUE[8] should be consulted. About 20 mg of urea is added and the electrodes, one of which has been tared, are introduced. Either electrode can be used as the cathode but the larger outer-electrode is preferably used whenever 40 mg or more of copper is to be plated. The bubbler tube is regulated to a reasonable rate of flow in an external vessel of water before introduction into the cell. The voltage is adjusted to *c.*3 v. When no more copper color is evident in the solution (usually, within 10 to 15 minutes), the air-tube and cell wall are rinsed down with 0.8-1.2 ml of water. After 5 min the upper portions are again rinsed and the electrolysis is continued for another 5 min. At the end of this time the most recently wetted portion of the electrode leads is inspected for discoloration; if no copper deposition has occurred on this area, the run may be discontinued. The air-tube is carefully withdrawn (while rinsing, if the spent electrolyte is to be saved for further work). The bottom cock is opened slightly, allowing the electrolyte to drain into a convenient vessel, while washing generously from above with distilled water. As much as 40-50 ml may well be employed for washing unless the electrolyte is required for further work. In any case, the electrodes must be completely covered with pure water before the current is broken; the plated electrode is then removed at once to an external container of distilled water. The electrode is then washed in ethanol followed by ether and dried for 5 min in an oven at *c.* 90-110°C. "Flaming off" the ether or warming directly over a burner should never be resorted to. Cooling for 5 min, either suspended in air or resting on a metal cooling block, suffices. The electrode is then suspended from the central hook of the balance pan and the final weight taken after another 5 min. Brass weights make satisfactory tares; but, in view of the long-range weight-constancy of platinum ware, it is convenient to prepare a permanent tare of heavy platinum wire for each electrode used.

Duplicate determinations could be completed in approximately 40 to 50 minutes, inclusive of weighings. The precision and accuracy for deposits weighing more than 1 mg were quite satisfactory as shown in Table IV.

TABLE IV

SEMIMICRO ELECTROLYTIC COPPER

Material	Sample, mg	Deposit, mg	% Cu Found	% Cu Theory
Cast Iron (Bur. Std. No. 51)	100.1	0.990	0.99	1.00
	108.0	1.060	0.98	
Zn Die Casting (Bur. Std. No. 94a)	55.11	0.605	1.09	1.08
	61.25	0.660	1.08	
Cast Iron (Bur. Std. No. 115)	35.62	2.295	6.46	6.44
	30.01	1.935	6.45	
K-Monel No. 1	37.88	10.77	28.41	28.47
	44.39	12.65	28.46	
K-Monel No. 2	50.41	15.01	29.78	29.82
	52.72	15.68	29.73	
Std. Cu Sol'n.	(mg of copper)		40.12	40.14
			40.15	
Std. Cu Sol'n.	(mg of copper)		50.21	50.19
			50.16	

SUMMARY

Representative volumetric, gravimetric, and electrolytic determinations, many on "practical" samples of alloys or minerals, have been applied on a semimicro level. The use of classical microchemical apparatus, which is usually designed to accomodate only a single sample, has been avoided as far as possible. The time-requirements for practical inorganic analyses involving two to six samples of 20 to 60 mg size are usually only two-thirds to one-quarter of the requirement for comparable macro-scale determinations. The precision and accuracy of work at the semimicro level compare favorably with that expected in conventional pratice.

RÉSUMÉ

Plusieurs méthodes, volumétriques, gravimétriques et électrolytiques, ont été appliquées à l'échelle semimicro et pour la plupart, à des alliages ou à des minerais. L'utilisation de microappareils pour l'analyse d'un seul échantillon a été évitée autant que possible. Le temps nécessaire pour ces dosages de 2 à 6 échantillons, de 20 à 60 mg est en général réduit aux 2/3 ou au 1/4 du temps nécessaire pour les analyses ordinaires. La précision de ces méthodes est satisfaisante et comparable à celle des méthodes classiques.

References p. 54.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit verschiedenen volumetrischen, gravimetrischen und elektrolytischen Methoden wurden Semimikrobestimmungen, grösstenteils mit Proben von Legierungen oder Mineralen, ausgeführt. Die Anwendung der klassischen mikrochemischen Apparate, welche meistens für die Bestimmung einer einzigen Probe konstruiert sind, wurde so weit wie möglich vermieden. Solche Bestimmungen von 2 bis 6 Proben von je 20 bis 60 mg dauern im allgemeinen 2/3 bis 1/4 der Zeit, die für gewöhnliche Analysen benötigt wird. Die Genauigkeit dieser Methoden ist befriedigend und mit derjenigen der klassischen Methoden vergleichbar.

REFERENCES

[1] L. T. HALLETT in N. H. FURMAN *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, vol. II, ed. 5, D. Van Nostrand, New York (1939) p. 2460.
[2] F. HECHT AND J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien (1940).
[3] A. A. BENEDETTI-PICHLER, *Microtechnique of Inorganic Analysis*, Wiley, New York (1942).
[4] B. L. CLARK AND H. W. HERMANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 877.
[5] G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT AND S. M. EDMONDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 350.
[6] G. INGRAM AND W. A. WATERS in R. F. MILTON AND W. A. WATERS *Methods of Quantitative Micro-Analysis*, Arnold, London (1949).
[7] E. R. CALEY AND M. G. BURFORD, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 114.
[8] W. M. MACNEVIN AND R. H. BOURNIQUE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 759.

Received June 1st, 1950

ÜBER QUANTITATIVE AUSSCHEIDUNG DER NIEDERSCHLÄGE IN DER GRAVIMETRISCHEN ANALYSE

von

V. N. NJEGOVAN

Physikalisch-chemisches Institut an der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Zagreb (Jugoslawien).

Einleitung

Das Problem der quantitativen Fällung in der analytischen Chemie kann auf zwei verschiedene Arten behandelt werden. Entweder sucht man einfach Bedingungen, unter welchen die Niederschläge sicher analysenrein ausgeschieden werden können, oder es wird der Mechanismus der Fällung eingehend physikalisch-chemisch untersucht, wodurch sehr wertvolle Ergebnisse auch für die analytische Chemie erhalten werden[1-3].

P. P. WEIMARN[4] war einer der ersten, welcher die Fällung systematisch und eingehend vom Standpunkt der physikalischen Chemie bezw. Kolloidchemie behandelt hat.

Auf Grund der Ergebnisse der WEIMARN'schen Arbeiten sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, dass Kristalle, welche sich langsam bilden, regelmässiger gebaut sind als solche die schnell ausgeschieden wurden. Bei langsamer Ausscheidung vermindert sich die Gesammtoberfläche und somit die äussere Adsorption; ausserlich regelmässige Kristalle sind natürlich auch in ihrem Inneren regelmässiger gebaut, wodurch auch die innere Adsorption vermindert werden wird. Besteht die Möglichkeit zur Bildung von „Mischkristallen" so wird eine Selbstreinigung natürlich nicht möglich sein. Wir haben nun versucht, das genannte Prinzip, welches zur Zeit absurd scheinen mag, praktisch zur Fällung analysenreiner Niederschläge zu verwenden.

Bestimmung von SO_4^{-2}

Über analysenreine Ausscheidung des Bariumsulfates siehe V. NJEGOVAN und V. MARJANOVIĆ[5-7].

Auf Grund mannigfaltiger Beobachtungen wurde das folgende Verfahren ausgearbeitet:

Die Lösung, welche 0.2—0.3 g SO_4^{-2} enthält, wird in einer dunkelglasierten Porzellanschale zur Trockene eingedampft. Dem Rückstand werden 5 ml 10%-iger Salzsäure und 3 ml kaltgesättigter Bariumchloridlösung zugesetzt, mit einem

Literatur S. 59.

Glasstab gut durchgemischt und mit 100 ml heissem Wasser verdünnt. Die Schale wird zugedeckt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen. Der flüssige Anteil wird durch ein Blaubandfilter mit Papierbrei dekantiert. Dem Niederschlag wird 1 ml konz. Salzsäure zugesetzt, durchgerührt, mit 50 ml Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad 10 Minuten stehen gelassen. Nach dem Filtrieren und Waschen wird der Niederschlag wie üblich geglüht.

Das Wichtigste ist hierbei: Fällung aus *maximalen Konzentrationen* in einem geeignetem *sauren* Medium und *nachheriges Verdünnen* und *Digerieren* bei *erhöhter Temperatur*.

Das Verfahren ergab für Mengen von 0.1—0.2 g SO_4^{-2} in Anwesenheit relativ grosser Mengen KCl, $MgCl_2$, (viel) $FeCl_3$, $AlCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, (sehr viel) NH_4Cl, Ergebnisse mit einer Fehlergrenze in der Regel unterhalb ± 0.5%. Ein grosser Überschuss an $BaCl_2$ bleibt ohne Einfluss. Gute Resultate wurden auch in Anwesenheit grosser Mengen $NaNO_3$ erzielt.

Das gelegentliche Mitfällen von Kalium bei den sonst üblichen Methoden dürfte wohl auf die ralativ kleine Löslichkeit von K_2SO_4 zurückgeführt werden.

Nur in Anwesenheit von KNO_3 erhielten wir etwas zu hohe Werte (0.9%). Wenn aber zuvor die Salpetersäure durch Salzsäure entfernt wird, sind die Resultate vollkommen genau. In Anwesenheit von PO_4^{-3} sind die Ergebnisse etwas zu hoch (+ 2.1%), da offenbar etwas Bariumphosphat mitgefällt wird. In Anwesenheit von Ca^{+2} sind die Resultate etwas zu niedrig(— 2.0%), offenbar wegen Bindung von etwas $CaSO_4$. In Anwesenheit von Cr^{+3} und $Cr_2O_7^{-2}$ sind die Resultate, infolge der Komplexbildung, ganz wertlos. Übrigens liegen alle diese „Fehler" (Chromsalze ausgenommen) innerhalb der von H. A. FALES UND F. KENNY[8] zugelassenen Fehlergrenzen, welche in Anwesenheit fremder Salze bis auf 3.0% steigen können.

Bestimmung von Magnesium

Über analysenreine Ausscheidung des Magnesiumammoniumphosphates siehe V. NJEGOVAN UND V. MARJANOVIĆ[9].

Bei *schneller* Bildung *grosser unregelmässiger* Kristalle von $MgNH_4PO_4$ entstehen darin offenbar Vakuolen, welche die Mutterlauge mit $(NH_4)_3PO_4$ und anderen fremden Elektrolyten einschliessen. Durch das Fällen aus *maximalen* Konzentrationen insbesondere in Anwesenheit von Alkohol, bilden sich zuerst sehr kleine Kristalle, welche bei nachträglichem *langsamen Wachstum* bei *erhöhter Temperatur* in grössere aber regelmässiger ausgebildete Kristalle übergehen, wodurch solche Einschliessungen auf ein Minimum reduziert werden. Bei der *Phosphorsäurebestimmung* in Anwesenheit eines *Überschusses* an Magnesium kommt noch die Möglichkeit einer $Mg(OH)_2$-Bildung hinzu, welches nach dem Glühen mit $Mg_2P_2O_7$ ein Gemenge bildet, wodurch $Mg_3(PO_4)_2$ vorgetäuscht wird.

Ausser der Löslichkeit in reinem Wasser soll auch die Löslichkeit in Anwesenheit gewisser Elektrolyten in Betracht gezogen werden. I. MAJDEL UND R. ZUPANC[10] fanden, dass die Resultate welche man mit der bekannten SCHMITZ'schen Methode erzielt, von der Konzentration des Ammoniumchlorides bezw. Ammoniumoxalates in der Lösung abhängig sind, was wir auch bestätigen konnten. Nur bei bestimmten Konzentrationen der erwähnten Ammoniumsalze sind die Resultate richtig, ansonsten sind sie zu niedrig.

Auf Grund obiger Prinzipien haben wir das folgende Verfahren ausgearbeitet:

Die Lösung, welche 0.2—0.3 g MgO in Anwesenheit von Sulfat, Chlorid oder Oxalat enthält, wird in einem Becherglase zur Trockene eingedampft. Nach dem Abkühlen werden 5 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt um eventuelle Chloride und Oxalate zu entfernen. Nach dem Abkühlen werden 15—25 ml kaltgesättigte Dinatriumphosphatlösung und einige Tropfen Phenolphtaleinlösung (1%) zugesetzt. Nachher wird *vorsichtig* (nicht tropfenweise) ein Gemisch von gleichen Teilen kozentrierten Ammoniaks und 96%-igen Alkohols bis zum Auftreten der roten Farbe zugesetzt, mit 150 ml Wasser verdünnt und eine Stunde zugedeckt auf dem Wasserbade stehen gelassen. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel, durch welchen zuvor dreimal reines Wasser durchgelassen wurde oder besser durch ein Papierfilter, wäscht mit 2.5%-igem Ammoniak bis die (nicht angesäuerte) Waschflüssigkeit nicht mehr mit $BaCl_2$ (Sulfate *und* Phosphate) reagiert. Geglüht wurde im Cr-Ni-Ofen bei 800—900°C.

Einige Autoren[11-13] fanden, dass eine Temperatur von 450°C genügt.

Da die Anwesenheit von Chloriden und Oxalaten gelegentlich zu niedrige Werte hervorrufen könnte, sollen dieselben entfernt werden. Die Anwesenheit kleiner oder grosser Mengen Ammoniumsulfat beeinflusst die Resultate nicht. Auf diese Weise erhaltene Werte liegen in der Regel unterhalb $\pm$ 0.5%.

Wir haben versucht, dieses Verfahren auch für die Phosphorsäure zu verwenden, erhielten aber sehr oft zu hohe Werte. Diese zu hohen Werte können auch dadurch erklärt werden, dass sich $Mg(OH)_2$ *nachträglich* beim Auswaschen mit 2.5% Ammoniak auf dem Filter bildet. Das Ammoniumsulfat wird wegen seiner grösseren Löslichkeit (43 T. in 100 T. Wasser bei 20°C) *früher* ausgewaschen als das Magnesiumsulfat (26 T. in 100 T. Wasser bei 20°C). Sind ungenügende Mengen von Ammoniumsalzen vorhanden, so wird $Mg(OH)_2$ mit Ammoniak niedergeschlagen. Wir haben gefunden, dass eine Lösung, welche 1.5 Mol (2.5%) Ammoniak und 0.25—0.5 Mol Ammoniumnitrat enthält das $Mg(OH)_2$ nicht fällt und dass beim Auswaschen mit einer solchen Lösung gute Werte für Magnesium ernalten werden. Trotzdem konnten wir keine sicheren Resultate für die Phosphorsäure erhalten, so dass diese Frage noch immer als offen betrachtet werden muss.

Um die Fällung von $Mg(OH)_2$ sicher zu vermeiden ($p_H < 10.5$-11), will man versuchen die Säure mit Carbamid oder Urotropin abzustumpfen und damit auch den Niederschlag auszuwaschen.

Literatur S. 59.

Bestimmung von Mangan

Über Analysenreine Ausscheidung des Mangan(II)Ammoniumphosphats siehe B. Morsan[13] und V. Njegovan und B. Morsan[14].

Dieser Niederschlag scheidet sich bekanntlich auch bei relativ kleinen Konzentrationen in hochdispersem Zustand aus, so dass hier nicht aus maximalen Konzentrationen gefällt werden muss. Wichtig ist es hier, dass kein Überschuss an Ammoniak vorhanden sei (über pH = 8—9) da das entstandene $Mn(OH)_2$, welches bei pH = 8.4—10 ausfällt, leicht in MnO_2 übergehen kann und somit nicht durch Ammoniumsalze in Lösung gebracht werden kann. Um einen solchen Übergang zu verhindern, soll der Niederschlag mit schwach alkalischer (pH = 7.5—9) Ammoniumformiatlösung ausgewaschen werden; reines Wasser dürfte hier auch genügen.

Der Lösung, welche 0.1—0.2 g Mn enthält, wird im Becherglas 1 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt um dann auf dem Wasserbad die eventuelle Salzsäure bezw. Essigsäure (nach der Azetattrennung) zu vertreiben. Nach Zusatz von Wasser (bis zu 200 ml) und 15 ml kaltgesättigter Dinatriumphosphatlösung und einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung (1%) wird tropfenweise Ammoniak bis zum Auftreten der roten Farbe zugesetzt und drei Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Der Niederschlag wird durch ein Blaubandfilter filtriert und mit einer 0.05 *N* Ammoniumformiatlösung gewaschen und geglüht. Der Niederschlag kann auch durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert und nach dem Auswaschen mit Ammoniumformiat noch mit 96%-igem Alkohol und Äther gewaschen und gewogen werden. In jedem Fall sind die Fehler nicht grösser als ± 0.2%.

Unsere nächste Aufgabe soll es sein, die quantitative Ausscheidung des $MnNH_4PO_4$ zur Bestimmung der Phosphorsäure zu verwenden, wobei auch hier Carbamid bezw. Urotropin verwendet werden soll.

Einige Bemerkungen

I. M. Kolthoff und seine Schule haben bald unser Prinzip weiter bearbeitet. In Ihrem Lehrbuch stellen I. M. Kolthoff und E. B. Sandell dieses Prinzip sogar als Leitmotiv für die analysenreine Ausscheidung der analytischen Niederschläge dar.

D. Balarew [1,15] meint, dass nach unserem Verfahren erhaltene Werte durch Kompensation ausgeglichen sind, ohne experimentelle Beweise dazu zu liefern. Diese seine ablehnende Stellung ist umso unverständlicher als er selbst zugibt, dass durch *langsames* Wachsen der Kristalle ihre Selbstreinigung stattfindet. Einen ähnlichen Standpunkt nehmen auch E. Schulek und I. Boldizsár [16] ein.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Ausscheiden des Niederschlages in hochdispersem Zustand und nachheriges Digerieren auf dem Wasserbade unter geeigneten Bedingungen, findet eine Selbstreinigung der ursprünglich sehr unreinen Kristalle statt. Das Prinzip wurde bei $BaSO_4$ für die Bestimmung der Sulfate, bei $MgNH_4PO_4$ für das Magnesium und bei $MnNH_4PO_4$ für das Mangan mit Erfolg angewendet.

Literatur S. 59.

SUMMARY

Crystals, set free in gravimetric analysis in a very impure state, can be subjected to a process of self-purification by separating the precipitate in a highly dispersed state and subsequently digesting it on the water-bath. This method was successfully applied to $BaSO_4$ in the determination of sulphates, to $MgNH_4PO_4$ in that of magnesium, and to $MnNH_4PO_4$ in that of manganese.

RÉSUMÉ

Lors de la séparation d'un précipité à l'état très divisé et après digestion ultérieure au bain-marie, dans des conditions déterminées, les cristaux se purifient d'eux-mêmes. Ce principe s'applique avec succès au $BaSO_4$ pour le dosage des sulfates, au $MgNH_4PO_4$ pour celui du magnésium et au $MnNH_4PO_4$ pour le manganèse.

LITERATUR

[1] D. Balarew, *Der disperse Bau des festen Zustandes*, Dresden und Leipzig, 1939.

[2] I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, New York, 1936, rev. ed. 1945.

[3] B. Težak, *Arhiv kem.*, Zagreb, 21 (1949) 96 (englisch).

[4] P. P. Weimarn, *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*, Dresden und Leipzig, 1925.

[5] V. Marjanović, *Arhiv za hem. i farm.*, 1 (1927) 5 (serbokroatisch).

[6] V. Njegovan und V. Marjanović, *Z. anal. Chem.*, 73 (1928) 271; 74 (1928) 191; 93 (1933)353; 108 (1937) 33; 117 (1939) 109; *Arhiv za. hem. i. farm.*, 7 (1933) 36.

[7] V. Njegovan, *Farm. vjesnik*, 20 (1930) 661 (serbokroatisch).

[8] H. A. Fales and F. Kenny, *Inorganic Quantitative Analysis*, New ed., New York and London, 1939, S. 277.

[9] V. Njegovan und V. Marjanović, *Godišnjak Sveučilišta u Zagrebu* (1924/25 — 1928/29) S. 1146 (serbokroatisch); *Z. anal. Chem.* 82 (1930) 154; 89 (1932) 112; *Chem. Listy*, 26 (1932) 449 (serbokroatisch).

[10] I. Majdel und R. Zupanc, *Tehn. list*, 7 (1925) 82, 241 (Beograd); I. Majdel, *Arhiv za hem. i farm.* 1 (1927) 216 (Zagreb) (serbokroatisch); *Z. anal. Chem.*, 82 (1930) 425.

[11] St. St. Miholić, *J. Chem. Soc.* (London) (1930) 200.

[12] T. Duval und Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948)2.

[13] B. Morsan, *Arhiv. za hem. i tehnol.* (Zagreb), 13 (1940) 109 (serbokroatisch)

[14] V. Njegovan und B. Morsan, *Z. anal. Chem.* 131 (1950) 187.

[15] D. Balarew, l.c. 213; *Z. anal. Chem.*, 115 (1938) 104.

[16] E. Schulek und I. Boldizsár, *Z. anal. Chem.* 124 (1942) 417.

Eingegangen den 8. April 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

VIII. DIE BESTIMMUNG VON ZINN

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

(Vorstand Prof. Dr A. MUSIL) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Da die quantitative Bestimmung des Zinns meist über die Fällung von Zinnsäure vorgenommen wird, ist die Abscheidung als Sulfid von untergeordneter Bedeutung. Für einige Sonderfälle, sowie für die Kenntnis des Fällungsmechanismus mit Thioacetamid, sind die vorliegenden Untersuchungsergebnisse aber doch von Interesse. Es hat sich im Laufe der bisherigen Experimente[1-7] gezeigt, dass die Abscheidung der Metalle aus der H_2S-gruppe im allgemeinen um so leichter vor sich geht, je höher der bei der Fällung zulässige Säuregrad ist. Die bei niedereren H-Konzentrationen fallenden Metalle werden zwar ebenfalls unschwer quantitativ gefällt, bedürfen aber hierfür eines, manchmal recht hohen Überschusses an Thioacetamid (vergl. Blei[7]). Nun ist Zinnsulfid schon in verhältnismässig verdünnten Säuren löslich und zeigt überdies starke Neigung zu verzögertem Ausfallen. (Vergl. hierzu E. BRENNECKE.[8]) Es war demnach zu erwarten, dass bei Zinn noch extremere Verhältnisse auftreten würden als beim Blei, was auch eingetroffen ist.

Versetzt man eine Zinn(IV)-salzlösung (mit einem maximalen Säuregehalt von 1 *N* an HCl) mit Thioacetamid, so fällt schon nach wenigen Sekunden (10—20) feinpulveriges Sulfid. Filtriert man aber die Lösung heiss, so scheidet sich im Filtrat nach einigem Stehen stets noch etwas Sulfid ab. Filtriert man erst nach dem Erkalten, so bleibt das Nachfällen zwar aus, die Fällung ist jedoch nicht vollständig. Einige Zehntelmilligramm bleiben auch hier, selbst wenn lange bei erhöhter Temperatur digeriert wurde, stets in Lösung. An diesem Verhalten ändert sich auch nichts, wenn Thioacetamid in grossem Überschuss zugegeben wird. (Bis 10-fach der theoretisch nötigen Menge.)

Es schien, dass, nach all den gemachten Versuchen, sich unter Verwendung von Thioacetamid keine sichere Arbeitsvorschrift zur Zinnsulfidfällung würde erarbeiten lassen. Mittels eines Kniffes gelingt es aber in einfacher Weise das Zinn rasch und dabei vollständig zu fällen; man braucht nämlich nur einige

Literatur S. 62.

Milliliter verdünnter Quecksilber(II)chloridlösung zuzusetzen. Das so gefällte Sulfidgemisch lässt sich sehr leicht filtrieren und waschen, was bei Fällung von Zinn allein nicht immer der Fall ist. Der Zusatz von Quecksilber ist für die weitere Analyse ohne Bedeutung, da es vollständig fällt und beim nachfolgenden Verglühen des Niederschlages sich restlos verflüchtigt. Obendrein hat es den Vorteil, dass zur quantitativen Zinnfällung wesentlich geringere Mengen an Thioacetamid nötig sind (ca. 3facher Überschuss, unter Berücksichtigung des Verbrauches durch das Quecksilber).

Interessant ist in diesem Zusammenhange folgende Erscheinung: Eine auch mit viel Thioacetamid versetzte Zinnlösung riecht selbst nach starkem Erwärmen nur schwach nach Schwefelwasserstoff. Setzt man nun das Quecksilbersalz zu, so steigen meist in der Flüssigkeit sofort H_2S-Perlen hoch und ein starker Gasgeruch macht sich bemerkbar.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid in 2%iger, wässeriger Lösung. Zur vollständigen Fällung von 10 mg SnO_2 sind theoretisch 0.5 ml dieser Lösung notwendig.

b. Zinn(II)chlorid wurde eingewogen, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Chlorwasser oxydiert und der Gehalt gravimetrisch als SnO_2 überprüft (1 ml entspricht 3.000 mg SnO_2).

c. Quecksilber(II)chlorid wurde in Wasser gelöst, sodass die Lösung ungefähr 3 mg Hg/ml enthielt.

TABELLE

FÄLLUNG DES ZINNS ALS SULFID AUS, AN HCl, 1 *N* LÖSUNG, GEWOGEN ALS SnO_2

SnO_2 in mg		Differenz in	
gegeben	gefunden	mg	%
15.0	15.0	±0.0	±0.00
30.0	30.0	±0.0	±0.00
	29.9	−0.1	−0.33
60.0	59.9	−0.1	−0.17
	60.0	±0.0	±0.00
	59.8	−0.2	−0.33
	60.0	±0.0	±0.00
90.0	89.9	−0.1	−0.11
	90.0	±0.0	±0.00
	89.8	−0.2	−0.22
150.0	150.1	+0.1	+0.07
225.0	224.7	−0.3	−0.13
	224.9	−0.1	−0.04

2. ***Fällung des Zinns***

Die Probelösung, die das Zinn in der 4-wertigen Form enthält, wird an Salzsäure ca. 1 normal gemacht, auf ungefähr 80°C erwärmt, mit Thioacetamid versetzt und auf's Wasserbad gestellt. Die Menge an Thioacetamid muss mindestens 3 mal so gross sein als theoretisch nötig wäre. Man lässt stehen bis sich die Hauptmenge an Zinnsulfid abgesetzt hat und fügt nunmehr, je nach Flüssigkeitsmenge, 3—10 ml Quecksilberlösung zu, stellt beiseite und filtriert, wenn die Flüssigkeit auf 50—60° abgekühlt ist, durch Weissbandfilter. Gewaschen wird mit ca. 0.1 *N* Ammoniumnitratlösung.

Die Überführung des Niederschlages in SnO_2, sowie dessen weitere Behandlung geschehen in bekannter Weise.[8] Wie bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff zeigen auch hier die Resultate leichte Neigung zu geringen Unterwerten (siehe Tabelle).

ZUSAMMENFASSUNG

Zinn (IV) wird mit Thioacetamid aus, an HCl, 1 *N* Lösung quantitativ als Sulfid niedergeschlagen, wenn man zur Probe nach der Fällung etwas Quecksilberchlorid zusetzt. Die Auswagen an SnO_2 zeigen leichte Tendenz zu Minuswerten, die (bei Auswagen zwischen 15 und 200 mg) 0.1 bis 0.2 mg nie überschreiten.

SUMMARY

Tetravalent tin can be precipitated quantitatively as sulphide from *N* hydrochloric acid solution by thioacetamide, if after the precipitation some mercuric chloride is added. The resulting amounts of SnO_2 have a slight tendency to be low, but never more than 0.1—0.2 mg for 15—200 mg amounts of SnO_2.

RÉSUMÉ

L'étain (IV) est précipité quantitativement à l'état de sulfure par la thioacétamide, en solution HCl *N*, si l'on ajoute, après précipitation, un peu de chlorure de mercure (II).

La pesée à l'état de SnO_2 donne des résultats plutôt trop faibles : 0.1 à 0.2 mg pour des pesées de 15 à 200 mg.

LITERATUR

[1] H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247.
[2] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 351.
[3] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 356.
[4] dieselben, *ibid.* 4 (1950) 482.
[5] dieselben *ibid.*, 4 (1950) 486.
[6] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 602.
[7] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 606.
[8] E. BRENNECKE, *Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse*, F. Enke, Stuttgart 1939, S. 93—100.

Eingegangen den 16. Juni 1950

DETERMINATION OF THE WATER CONTENT OF FOODS

III. THE DIRECT DETERMINATION OF TOTAL SOLIDS IN LIQUID SACCHARINE FOOD PRODUCTS AND IN MEAT-CURING BRINES, ACCORDING TO JOSSE-BUYZE*

by

D. A. A. MOSSEL AND S. L. WIT**
Central Institute for Nutrition Research T.N.O., Utrecht (Netherlands)

INTRODUCTION

A convenient method for direct determination of total solids in aqueous sugar solutions has been proposed as early as 1893 by the French chemist JOSSE[6]. In this method the solution is *absorbed by filter paper* and easily desiccated afterwards since no essential retardation of desiccation due to crust formation[10] occurs. Although this technique has been applied in some instances [11, 9, 3] it never became very popular, probably due to the inconsistency of the results obtained by some workers[12, 7, 5].

The JOSSE-method to our opinion was considerably improved by BUYZE[2] who proposed a special filter paper pile to prevent sticking of the paper. His pile consists of a central, folded cone, surrounded by a periferous, pleated cylinder; cf. Fig. 1. Any liquid, not absorbed by the pile, is caught by two normal analytical filters, which are present below the pile proper.

This paper reports experiments carried out in this laboratory:

i) with *model* substrata, to check the exactness of the method;
ii) with *actual* substrata, to study the suitability of the method.

MATERIALS

Model substrata

A *brine* was prepared from sodium chloride A. R. and peptone (Difco, for bacteriological purposes).

The sodium chloride was heated at 500° C in an electric furnace to expel any occluded water. The peptone was dried for 72 h at 40° C over P_2O_5 in vacuo; it did not loose any further weight on prolonged drying and therefore was considered as to be water-free.

The anhydrous materials were dissolved in distilled water to give a solution, containing about 20% of NaCl and 0.5% of peptone, which corresponds to the average of data found in this laboratory when analyzing meat-curing brines.

An artificial *saccharine sap* was prepared from dextrose A.R., levulose (Kahlbaum;

---

* For II see *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 397.

** Student Research-fellow, Pharmaceutical Laboratory, Utrecht University.

"reinst, für analytische Zwecke"; 1942), potassium sulfate (desiccated at 500° C) and dehydrated Difco-peptone. The materials were dissolved in distilled water to give a solution, containing about 20% of invert sugar, 2% of potassium sulfate and 0.5% of peptone. Since experience shows that very few levulose preparations are really pure, the solution was analysed for total reducing sugars according to the titrimetric LUFF-SCHOORL copper-reduction method[13].

A liquid *malt extract* was prepared from Difco dehydrated malt extract. The preparation was desiccated for 3 days at 40° C over P_2O_5 in vacuo, after which it did not loose any further weight, and then dissolved in distilled water to give a solution of about 20%.

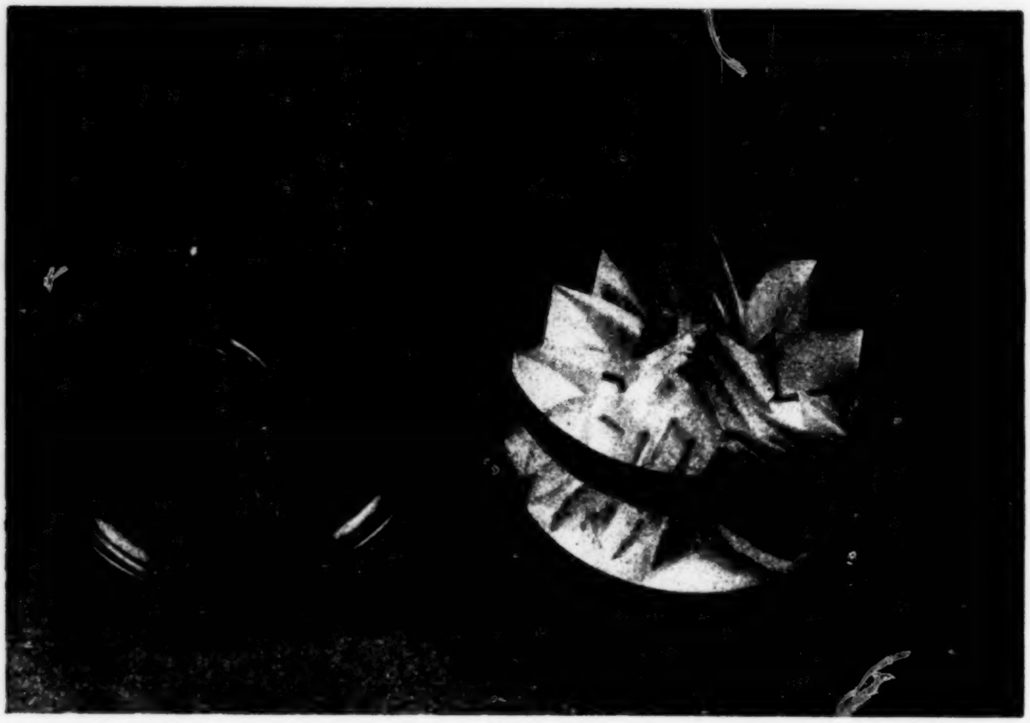


Fig. 1

Actual substrata

A *coffee extract*, containing about 16⅓% of solids, was prepared in the following way.

About 150 g of commercially ground, roasted Africa coffee was moistened with water and then repeatedly percolated with about 300 ml of water in a steam-heated laboratory percolator (50 × 4 cm). The concentration of the total solids in the extract finally obtained was determined by recalculation of the $d_4^{20} = 1.0660$ with a standard table[14].

A sample of commercial *grenadine syrup* ($n_D^{20} = 1.4418$, corresponding to 60% of solids) could not be desiccated as such, since its pH was 2.2, which should have induced serious caramellisation reactions on drying. It was therefore partially neutralized with 0.5 *N* sodium hydroxide, until its — electrometrically controlled — pH was 6.8. The solution obtained was then diluted to about 20% of solids; in the calculation the Na added and H replaced were accounted for.

References p. 67.

A sample of commercial *orange syrup* ($n_D^{20} = 1.4364$, solids = 58%; pH = 2.2) was treated analogously until its pH was 6.6 and it contained about 20% of solids.

Samples of *confectioned pears and cherries*, containing about 70% of total solids, pH = 4.2 and 3.7 resp., were homogenized in a Turmix-apparatus, diluted 1 to 4 under adjustment of their pH to about 6.7, and then treated as outlined above.

A sample of commercial *tomato puree* was analyzed for pH, reducing sugars, saccharose, levulose[15], NaCl[4], total solids (from $n_D^{20} = 1.3620$ according to BIGELOW[1]), and insoluble solids.

To determine the latter figure about 2 g of puree was diluted and homogenized with 100 ml of distilled water and then centrifuged for 10′ at 2000 r/min. The fairly clear serum was filtered over a tared oven-desiccated folded filter (Ø = 15 cm) and the residue washed and centrifuged again until the liquid showed no Cl-reaction and no reduction when heated with the LUFF-SCHOORL-reagent[13]. Then the residues were transferred to the filters previously used for filtering the sera, and dried to constant weight in a well ventilated standard oven at 102.5° C. Insoluble solids were calculated from the residue by subtracting 0.7% for water bound by the macromolecular dry substance [8].

The data obtained are recorded in Table I.

TABLE I

ANALYTICAL DATA OF TOMATO PUREE USED

pH	Na Cl %	invert sugar %	surplus levulose %	saccharose %	total solids %	insol. solids %
3.6	1.3	9.8	0.7	1.6	20.4	2.6

The puree was adjusted to pH = 6.6 in the usual way and then diluted to about 10% of solids, since a more concentrated dispersion could not be distributed evenly over the filter paper pile.

METHOD

The BUYZE-*piles* were prepared from folded filter papers (Whatman No, 12 or Schleicher & Schüll No. 588) of Ø = 15 cm and current circular filter papers of the same type. The flasks, equipped with the piles, were dried in a standard electric oven (65 × 45 × 45 cm) at an average temperature of 102.5°C and an average absolute water vapour pressure of 10 mm Hg. They were closed in the oven when still hot and then transferred quickly to a desiccator in which calcium chloride was present. After cooling for exactly 30 min they were weighed to 0.2 mg. Drying was continued until the weight changes noticed in consecutive weighings did not surpass 1.0 mg.

Over the piles, dried in this way, about 2 ml (in the case of diluted tomato purée: 5 ml) of the substrata were *dispersed* within 1 min with the help of a 5 ml-pipette. Moistening the pile was effected by applying one drop of the substratum to each of the vertical edges of the periferous cylinder and distributing the rest evenly over the central cone. The flasks were then closed immediately and weighed quickly.

Drying was carried out as described for the tares. The time required for reaching "constant weight" (t_c) was noted in every determination and from these data the average value $\overline{t_c}$ (in hours) was calculated.

RESULTS

The results obtained, when the model substrata were analyzed in two series of duplicates, are recorded in Table II.

TABLE II

DETERMINATION OF TOTAL SOLIDS IN MODEL SUBSTRATA

Substratum	pH	Total solids *(real)* calculated	Total solids (JOSSE-BUYZE) (%)					$\overline{t_c}$ (h)
			1	2	3	4	Av	
Meat-curing brine	6.6	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	3
Saccharine sap	6.0	18.6	18.5	18.6	18.5	18.5	18.5	4
Malt extract	4.6	18.3	18.2	18.1	18.1	18.1	18.1	4

The results obtained with the actual substrata are presented in Table III

TABLE III

DETERMINATION OF TOTAL SOLIDS IN ACTUAL SUBSTRATA

Substratum	pH	Total solids (from n_D^{20} or d_4^{20}) calculated (%)	Total solids (JOSSE-BUYZE) (%)					$\overline{t_c}$ (h)
			1	2	3	4	Av	
Coffee extract	4.8	16.6	16.1	16.1	16.0	16.0	16.1	3
Grenadine syrup	6.8	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	4
Orange syrup	6.6	57.6	56.8	57.0	57.1	56.9	57.0	4
Pears, confectioned	6.7	69.5	69.2	69.1	—	—	69.2	2
Cherries, confectioned	6.8	70.7	69.7	69.8	—	—	69.8	2
Tomato puree	6.6	20.4	21.7	21.5	21.7	21.7	21.7	5

DISCUSSION

The replicates obtained by this technique are very satisfactory, thus confirming BUYZE's claim.

References p. 67.

The correlation between calculated and found values for total solids is excellent as far as concerns the data obtained with *model substrata*. The correlation between calculated data and the values found in practice in *commodities*, is satisfactory for the products, where total solids can be calculated with a high degree of certainty from refractive indices, but, as can be expected, is poorer with substrata where the latter calculation is problematic, e.g. in tomato products.

SUMMARY

The filter-paper technique of JOSSE for determination of total solids in liquid food products poor in biocolloids, as recently modified by BUYZE, gives results of excellent consistency, when applied to synthetic mixtures and to fruit syrups of well-known composition. The time required for reaching constant weight of the residue varies from 2-5 (average 3½) h at 100° C.

RÉSUMÉ

La technique de JOSSE, à l'aide de papier filtre modifiée récemment par BUYZE, pour le dosage des solides dans les produits alimentaires liquides, pauvres en biocolloïdes donne d'excellents résultats dans le cas de mélanges synthétiques et de sirops de fruits de composition connue. Le temps nécessaire pour obtenir un poids constant du résidu varie de 2 à 5 heures (en moyenne 3½), à 100°C.

ZUSAMMENFASSUNG

Die, kürzlich von BUYZE abgeänderte, JOSSEsche Filtrierpapier-Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an festen Stoffen in flüssigen Nahrungsmitteln, die arm an Biokolloiden sind, gibt ausgezeichnet übereinstimmende Resultate, wenn man sie auf synthetische Gemische und Fruchtsyrupe von bekannter Zusammensetzung anwendet. Die zur Erhaltung eines Rückstandes von konstantem Gewicht benötigte Zeit beträgt 2-5 (durchschnittlich 3½) Stunden bei 100°C.

REFERENCES

[1] W. D. BIGELOW *et al.*, Cited by: W. V. CRUESS, *Commercial Fruit and Vegetable Products*. 3rd Edition, New York, 1948. p. 448.

[2] H. G. BUYZE, *Chem. Weekblad*, 46 (1950) 342.

[3] J. W. EVANS AND W. R. FETZER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 855.

[4] K. W. GERRITSMA, J. H. VAN DE KAMER AND J. WILLEMS, *Chem. Weekblad*, 46 (1950) 213.

[5] J. J. GHIJSEN AND H. J. P. SUYKERBUYK, *Chem. Weekblad*, 46 (1950) 474.

[6] M. A. JOSSE, *Bull. Assoc. Chim. Sucr. Distill.*, 10 (1893) 656.

[7] T. J. MITCHELL, *J. Sci. Food and Agric.*, 1 (1950) 122.

[8] D. A. A. MOSSEL, *Rec. Trav. Chim.*, 69 (1950) 932.

[9] J. PIEN ET H. MEINRATH, *Ann. Fals. Fraudes*, 31 (1938) 282.

[10] J. F. REITH, D. A. A. MOSSEL AND J. H. VAN DE KAMER, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 359.

[11] G. W. ROLFE AND G. DEFREN, *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1896) 869.

[12] G. W. ROLFE AND W. A. FAXON, *J. Am. Chem. Soc.*, 19 (1897) 698.

[13] N. SCHOORL, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 57 (1929) 566.

[14] A. THIEL, R. STROHECKER UND H. PATZSCH, *Taschenbuch für die Lebensmittelchemie*. Berlin, 1947.

[15] F. TH. VAN VOORST, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 813.

Received September 4th, 1950

ON THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE BY BARYTA IN AN ORGANIC SOLVENT

by

C. J. VAN NIEUWENBURG AND MISS L. A. HEGGE

Laboratory of Microanalysis of the Technical University, Delft (Netherlands)

It is a well known fact that the quantitative absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of baryta either requires a very large excess of baryta or the use of complicate absorption vessels, or both. A survey of the difficulties and of different types of apparatus has been given by PARTRIDGE AND SCHROEDER[1], LINDNER[2] and recently in this journal by PIETERS[3]. Both ways of meeting the difficulty are rather unattractive. In volumetric determinations the large excess of baryta, which has to be titrated, gives us the carbon dioxide as the small difference between two large quantities, and the complicate absorption vessels are not only expensive but moreover liable to breakage and difficult to cleanse.

We won't here go into the subject of the origin of the trouble. It seems to be related to the slow rate of formation of carbonate and bicarbonate ions from carbon dioxide and water[4] and to the rather low solubility of this gas in water.

Now we know that in a great many organic solvents the solubility of CO_2 is considerably greater than in water[5], and one could hope that in some of them the velocity constants were more favorable, although as far as we know not a single indication in this direction has ever been given in literature.

Indeed, after some preliminary experiments, we found that in a mixture of *aniline*, ethanol and aqueous baryta the absorption of CO_2 is far more complete than in aqueous baryta alone. The addition of ethanol only serves the purpose of obtaining a homogeneous solution.

When a slow current of CO_2, carried as usual by air at 1—2 bubbles per second, is passed through an ordinary washing bottle containing 5 ml of pure, freshly distilled aniline, 15 ml of ethanol (96%) and 7 ml of N/10 aqueous baryta, it is quantitatively retained, provided that its amount does not exceed about 80% of the theoretical absorbing capacity of the baryta used.

As of course nothing is known about the dissociation constants in this organic medium it is useless to speculate on the choice of the best indicator. We had to find it experimentally. To this end we started from a well kept stock solution of baryta in water (0.0970 N) and of hydrochloric acid (0.1034 N); 7.00 ml of this baryta is aequivalent to 6.56 ml of HCl when titrated in the ordinary way with phenolphthalein as an indicator. To a number of 7.00 ml samples of this baryta we each time added 5 ml of aniline and 15 ml of ethanol and titrated these solutions with HCl, taking the usual precautions to prevent atmospheric CO_2 from entering into the liquid, and adding a great many different indicators. We found that *Phenol Red* gave the best results, i.e. 6.52, 6.53, 6.52 and 6.52 ml instead of the theoretical value of 6.56.

By means of this absorption liquid we carried out a number of semi-micro CO_2 determinations, starting from about 15 mg of clear mineral calcite.

The apparatus we used was essentially that which has been described by PIETERS (*loc. cit.*), only on a smaller scale and replacing his complicate absorption vessel by an ordinary washing tube.

The weighed sample of calcite is washed with some ml of water into a decomposition tube, about 32 mm wide and 80 mm long. It is closed with a rubber stopper, having three bores, one for passing in a current of purified air, one for letting in 5 ml of a mixture of dilute phosphoric acid and chromic acid (the latter to prevent the evolution of SO_2; 20 ml H_3PO_4, spec. gr. 1.7, 0.5 g CrO_3 and 380 ml boiled water) and one for a tube carrying away the CO_2. The first part of this last tube is surrounded by a small Liebig cooler. The decomposition tube is heated by a small burner.

The current of air is purified by passing it through two sintered glass washing bottles with 50% NaOH, one washing bottle with concentrated H_2SO_4 to keep dry the next and last purifying agent, an U-tube with ascarite.

The air, carrying the CO_2 which is evolved in the decomposition tube, is led through the cooler into a small washing bottle, about 42 × 110 mm, closed by means of a rubber stopper with four bores: one for leading in the mixture of air and CO_2, one for adding the mixture of 5 ml of aniline and 15 ml of ethanol without opening the bottle, one for passing through the tip of the baryta burette and one for connecting the bottle with the atmosphere through a soda-lime tube. After bringing in the calcite and before adding the acid into the decomposition tube and the baryta and the organic solvents into the absorption bottle, purified air is passed through for at least one hour to remove all traces of CO_2 from the system.

After the decomposition and the absorption, which takes about two hours, the absorption bottle is removed, the liquid adhering to the tips of the tubes is rinsed off, 3—4 drops of a 0.1% solution of phenol red in 20% ethanol are added and the liquid is rapidly titrated with 0.1 *N* HCl till the supernatant liquid turns from red to an orange-yellow.

In order to prevent as far as possible titration errors due to the indicator and to traces of atmospheric CO_2, we used a baryta: HCl ratio as experimentally determined by blank experiments, i.e. 6.52 ml HCl for 7.00 ml baryta, the same value as found by direct titration with phenol red in the presence of aniline and ethanol.

Using always 7.00 ml of baryta, i.e. about double the amount which is theoretically necessary, we found in this way:

Added	Found
14.9 mg calcite	15.0 mg
15.4 ,,	15.5 ,,
15.6 ,, ,,	15.7 ,,
22.5 ,, ,,	22.7 ,,
18.8 mg Na_2CO_3	18.7 ,,

We cannot with certainty explain the slightly high values for calcite. It contained easily detectable traces of magnesium, which may be the explanation.

In order to show how much more complete the absorption is in our organic medium than in ordinary aqueous baryta, we used exactly the same procedure but leaving out the aniline and ethanol. We found:

Calcite Added	Found
15.3 mg	12.3 mg
15.2 ,,	9.8 ,,
14.8 ,,	10.4 ,,
15.1 ,,	10.5 ,,

SUMMARY

Instead of the usual aqueous solution, a solution of baryta in a mixture of aniline, ethanol and water is advocated for the quantitative absorption of carbon dioxide. This does away with large excesses of baryta and with complicate absorption apparatus.

RÉSUMÉ

Au lieu de la solution aqueuse usuelle, nous proposons pour l'absorption quantitative de l'anhydride carbonique une solution de baryte dans un mélange d'aniline, alcool éthylique et eau. Elle a l'avantage d'éviter les grands excès de baryte et les appareils d'absorption très compliqués.

ZUSAMMENFASSUNG

An Stelle der gebräuchlichen wässerigen Lösung wird eine Lösung von Baryt in eine Mischung von Anilin, Aethanol und Wasser empfohlen für die quantitativeAbsorption des Kohlendioxyds. Sie hat den Vorteil sowohl die grosse Überschüsse an Baryt wie auch die komplizierte Absorptionsgefässe zu entgehen.

REFERENCES

[1] E. P. Partridge and W. C. Schroeder, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4 (1932) 271.
[2] J. Lindner, *Mikromassanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes*, Berlin 1935, page 302; *Mikrochemie*, 20 (1936) 209.
[3] H. A. J. Pieters, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 263.
[4] cf. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Tome V, p. 181, 182.
[5] cf. Abegg's *Handb. Anorg. Chem.*, III, 2, page 166.

Received July 24th, 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLIV. DOSAGE DU NICKEL*

par

MME RAYMONDE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les méthodes proposées pour le dosage gravimétrique du nickel se rangent dans le tableau suivant:

A. Pesée du métal déposé par électrolyse,
B. Précipitation en hydroxyde: a) par la soude, b) par la potasse, c) par le brome et la potasse, d) par la soude et le persulfate, e) par le mélange iodure-iodate,
C. Précipitation en sulfate basique,
D. Précipitation en sulfure: a) par le sulfure d'ammonium, b) par le thiosulfate,
E. Précipitation par le carbonate de sodium,
F. „ „ le thiocyanate et la pyridine,
G. „ „ l'acide oxalique,
H. „ „ l'acide anthranilique,
I. „ „ l'acide bromo-5 anthranilique,
J. „ „ l'acide amino-3 naphtoïque,
K. „ „ le salicylaldéhyde et l'ammoniaque,
L. „ „ l'oxine,
M. „ „ l'α-nitroso β-naphtylamine,
N. „ „ la β-nitroso α-naphtylamine,
O. „ „ la dicyanodiamidine,
P. „ „ la nitro-amino-guanidine,
Q. „ „ la diméthylglyoxime,
R. „ „ l'oxalènediaminoxime,
S. „ „ la dicarbamidoglyoxime,
T. „ „ la diphénylglyoxime,
U. „ „ la cyclohexanedione dioxime (Nioxime),
V. „ „ l'α-furiledioxime.

Nous avons laissé de côté, la précipitation par le zinc, d'une solution de chlorure ou de sulfate, sursaturée d'ammoniaque (DAVIES)[1]; il a été impossible d'obtenir un dépôt pur et quantitatif.

---

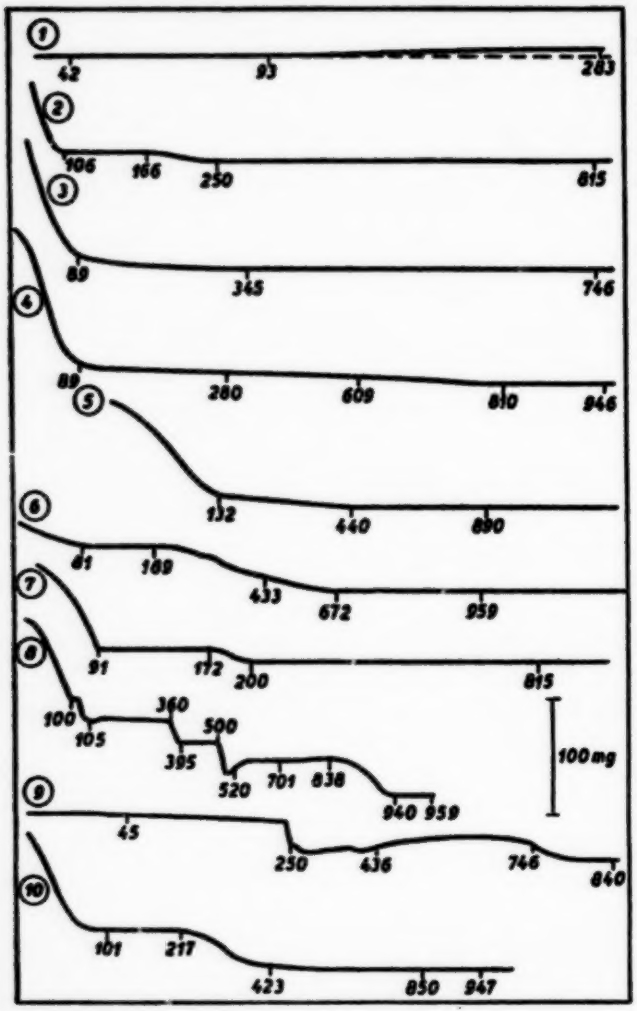
* Pour XLIII (Soufre), voir T. DUPUIS ET C. DUVAL. *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 623.

Bibliographie p. 82/83.

Le thioamide de l'acide oxanilique nous avait été gracieusement envoyé par son auteur, M. **Majumdar**, mais, ainsi que l'avait remarqué celui-ci[2], le précipité est surchargé et il faut terminer (comme dans le cas du cuivre et du cobalt) par une autre méthode. Nous n'envisageons donc l'emploi de ce réactif que pour effectuer des séparations. Nous n'avons pas enregistré non plus les précipités donnés avec la phénylglyoxime et la diacétylmonoxime, d'après **Mironoff**[3]; ces précipités ne sont pas stables et l'opération se termine par une volumétrie.

A. NICKEL DÉPOSÉ PAR ÉLECTROLYSE

Le métal a été déposé d'une liqueur ammoniacale de sulfate double de nickel et d'ammonium, suivant **Fresenius et Bergmann**[4], en opérant dans un petit creuset de platine servant de cathode et s'adaptant sur l'anneau de la thermobalance. Après lavage du dépôt avec l'eau, l'alcool et l'éther, nous avons remarqué (Fig. 1) que l'oxydation du nickel cathodique commence vers 93°. A 283°, limite de l'expérience, le gain d'oxygène atteint 2 mg sur 50 mg. Il est donc d'une mauvaise pratique de flamber la cathode dans un bec Bunsen après son rinçage à l'éther; il faut la sécher dans un courant d'air ou dans l'étuve au-dessous de 93°.



Courbes de thermolyse des dérivés du nickel:
Fig. 1. Nickel par électrolyse en cathode;
Fig. 2. Hydroxyde par la soude;
Fig. 3. Hydroxyde par la potasse;
Fig. 4. Hydroxyde par le brome et la potasse;
Fig. 5. Hydroxyde par la soude et le persulfate;
Fig. 6. Hydroxyde par le mélange iodure-iodate;
Fig. 7. Sulfate basique;
Fig. 8. Sulfure par le sulfure d'ammonium;
Fig. 9. Sulfure par le thiosulfate;
Fig. 10. Carbonate basique de nickel

Bibliographie p. 82 83.

B. PRÉCIPITATION EN HYDROXYDE

a) *Par la soude.* Cette méthode due à **Gibbs**[5] diffère du procédé à la potasse, en ce sens qu'il donne parfois l'hydroxyde $(HO)_2Ni$ stable de 106° à 166° comme l'indique le palier horizontal joignant ces températures sur la courbe de la Fig. 2. Ce palier n'est toutefois pas reproductible; son existence dépend des conditions de précipitation. L'oxyde NiO apparaît ensuite suivant un autre palier horizontal s'étendant de 250° à 815° au moins.

b) *Par la potasse.* Le nitrate de nickel est additionné de potasse et le précipité est lavé avec l'eau chaude, par exemple, suivant **Meinecke**[6]. L'hydroxyde formé conduit à la courbe de la Fig. 3; la composition $(HO)_2Ni$ est atteinte quelque part entre 89 et 95°, mais, sans donner de palier horizontal, malgré la lenteur de la chauffe. D'une manière continue, l'eau disparaît jusqu'à 810°. Au-dessus, nous avons le palier horizontal satisfaisant à l'oxyde NiO.

c) *Par le brome et la potasse.* La solution bouillante de sel de nickel contenant de l'eau de brome est additionnée de potasse, suivant la technique indiquée par **Treadwell**[7].

La courbe de la Fig. 4 correspond à un précipité récemment formé et très humide; elle accuse un rapide départ d'eau jusqu'à 89° où l'on voit un changement brusque de direction correspondant à la formule $(HO)_2Ni$ qui se décompose aussitôt. Il n'y a pas trace de sesquioxyde au-dessus de 89°. L'oxyde NiO est formé quantitativement au-dessus de 345°.

d) *Par la soude et le persulfate.* On ajoute de la soude (ou de la potasse) à la solution de nickel contenant un excès de persulfate [12, 13]. Nous ne pouvons savoir si le résultat est un oxyde de nickel-3 hydraté, mais, d'accord avec **Moser et Maxymowicz**[10], nous pouvons vérifier que l'assertion de **Vaubel**[11] d'après laquelle la calcination donnerait l'oxyde NiO_2, est fausse. La courbe de la Figure 5 est identique à celle que l'on obtient avec la potasse seule. A 132°, se remarque une brisure pour la composition approximative $(HO)_2Ni$ mais sans palier horizontal; à 440°, commence celui qui est relatif à l'oxyde NiO. Jusqu'à 900°, il n'y a sûrement pas apparition de peroxyde.

e) *Par le mélange iodure-iodate.* Cette méthode due à **Moody**[3] a été reproduite suivant le mode opératoire de **Glassmann**[9]. Après la perte d'eau de mouillage, la courbe de la figure 6 nous montre un palier sensiblement horizontal de 90 à 200° s'accordant bien avec la formule $(HO)_2Ni$. Il y aurait donc là un moyen simple pour obtenir cet hydroxyde pur. Par contre, sa déshydratation est pénible; il faut chauffer au moins à 960° pour arriver au palier horizontal de l'oxyde NiO.

Bibliographie p. 82/83.

C. PRÉCIPITATION EN SULFATE BASIQUE

Nous avons suivi rigoureusement la technique de MARSHALL[14] et de CORMIMBOEUF[15] qui donne naissance au sulfate basique SO_4Ni. 8NiO. 16 H_2O. Ce corps conduit à un palier bien horizontal allant de 91° à 172° (Fig. 7). La déshydratation se fait alors assez rapidement et s'achève à 200°. Jusqu'à 815°, limite de l'expérience, nous sommes en présence du corps anhydre SO_4Ni. 8 NiO, sans observer de dissociation du sulfate.

D. PRÉCIPITATION EN SULFURE

a) *Par le sulfure d'ammonium.* La méthode suivie est celle de FRESENIUS[16]. Le précipité noir de sulfure de nickel est loin d'être pur, même lorsqu'il filtre parfaitement; cela se traduit immédiatement sur la courbe qui n'est pas reproductible. Celle de la Fig. 8 montre un rapide départ d'eau jusqu'à 105°. De 105 à 360°, le mélange perd du soufre et de l'ammoniac. A 520°, on arrive à un mélange de sulfure et de sulfate de nickel de composition variable. Il reprend de l'oxygène et entre 701° et 838° (ce que l'on appelait sans doute le rouge naissant), la composition est approximativement celle du sulfate SO_4Ni; il perd alors les éléments de l'anhydride sulfurique et l'oxyde NiO apparaît dès 940°. La méthode est à rejeter.

b) *Précipitation par le thiosulfate.* Cette méthode due à GIBBS[17] donne un précipité de soufre et de sulfure de nickel qui adhère fortement aux parois des vases de verre. Ce mélange perd d'abord du soufre (Fig. 9) jusqu'à 300-350°. Entre cette dernière température et 800°, le sulfure s'oxyde partiellement en sulfate et se transforme partiellement en composé NiO. Le passage au sulfate est, de loin, fort incomplet. Au-dessus de 800°, il ne reste sensiblement que l'oxyde NiO. Nous proposons encore d'abandonner cette méthode.

E. PRÉCIPITATION PAR LE CARBONATE DE SODIUM

En traitant, comme l'a fait GIBBS[5], un sel de nickel par le carbonate de sodium, il précipite, non pas le carbonate CO_3Ni comme on le croyait, mais, le sel dit basique $CO_3Ni.NiO$, ou mieux écrit, quitte à vérifier sa structure, CO_4Ni_2 ou orthocarbonate de nickel. Celui-ci est stable de 101° à 217°, en donnant un palier presque horizontal. Il se dissocie alors très lentement et le départ de la molécule de gaz carbonique dure jusqu'à 850°; après quoi, commence le palier horizontal de l'oxyde NiO (Fig. 10).

F. PAR LE THIOCYANATE ET LA PYRIDINE

Le précipité de formule $(SCN)_2[Ni(C_5H_5N)_4]$ se forme et filtre très bien d'après le mémoire de SPACU[18]. Il n'est stable que jusqu'à 63°, température à laquelle il

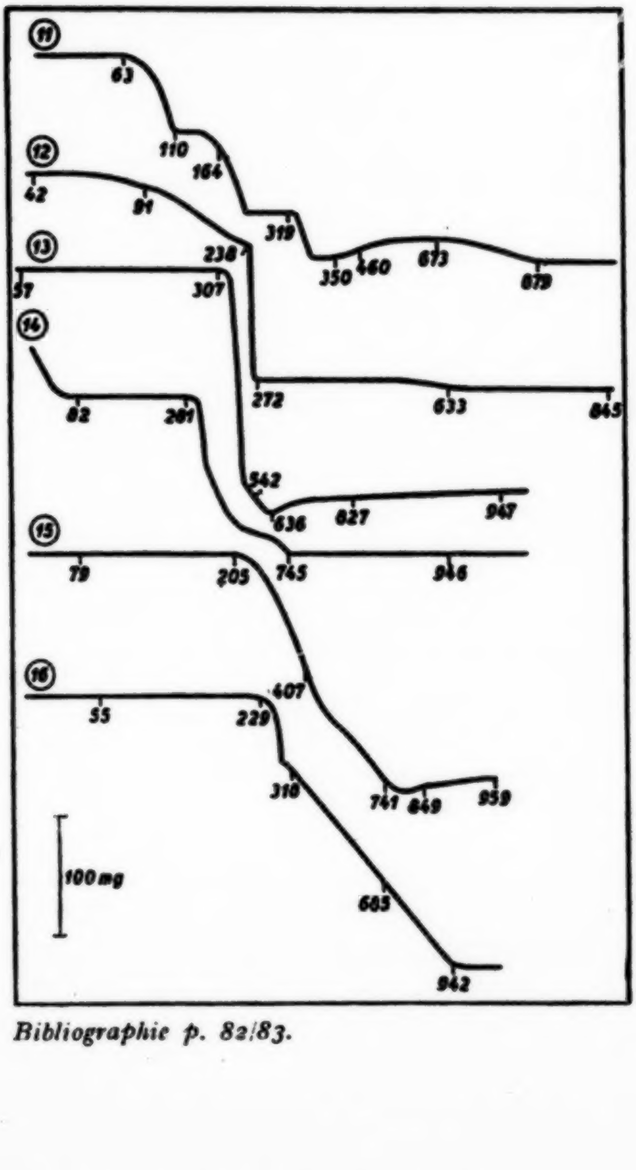
Bibliographie p. 82/83.

commence à perdre une molécule de pyridine. Entre 110° et 130°, on observe un palier horizontal correspondant donc au corps (SCN)$_2$Ni(C$_5$H$_5$N)$_2$ (Fig. 11). Les deux complexes peuvent naturellement être proposés pour le dosage automatique. La suite de la courbe est plus difficile à interpréter car les résultats ne se reproduisent que qualitativement. Au-dessus de 920°, on arrive bien à l'oxyde NiO, mais, dès 350° au minimum, on a déjà de l'oxyde souillé de sulfure et de sulfate. Entre 673° et 826°, on n'est guère en présence que de sulfate et d'oxyde, mais, la quantité de sulfate existant se trouve sans rapport avec la quantité de soufre initiale dans le complexe.

En résumé, il faut peser après séchage dans le dessicateur au-dessous de 63° sous la forme (SCN)$_2$ [Ni(C$_5$H$_5$N)$_4$], sous la forme (SCN)$_2$ Ni(C$_5$H$_5$N)$_2$ entre 110° et 130° ou au-dessus de 920°, en pesant sous la forme NiO.

G. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE OXALIQUE

Le précipité formé en milieu alcoolique, suivant **Gibbs**[5] entre l'acide oxalique et le sulfate de nickel, répond à la formule $C_2O_4Ni.2H_2O$, d'après la courbe de la Figure 12. Il est instable et se déshydrate jusqu'à 232°; là, on observe un palier oblique dont le milieu correspond à l'oxalate anhydre C_2O_4Ni, corps instable lui-même, qui perd brusquement jusqu'à 272°, l'oxyde de carbone et la plus grande partie de l'anhydride carbonique. On n'arrive pas tout de suite à



Courbes de thermolyse des dérivés du nickel:
Fig. 11. Thiocyanate de nickel-tétrapyridine;
Fig. 12. Oxalate;
Fig. 13. Anthranilate;
Fig. 14. Bromo-5 anthranilate;
Fig. 15. Amino-3 naphtoate;
Fig. 16. Précipité avec le salicylaldéhyde

Bibliographie p. 82/83.

l'oxyde de nickel mais à un carbonate basique, stable pendant une centaine de degrés et correspondant à peu près à la formule $CO_3Ni.20NiO$. L'oxyde de nickel NiO pur voit son palier horizontal commencer à 633°.

H. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE ANTHRANILIQUE

Le précipité d'anthranilate $(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_2Ni$ présente un palier horizontal jusqu'à 307°. La température de séchage 105—110° proposée par Funk et Ditt[19] est correcte mais trop exclusive. Ce palier peut très bien convenir pour le dosage automatique du nickel. La destruction du complexe est alors très rapide et, à 636°, il reste du métal pur, divisé, qui ne tarde pas à se réoxyder, de sorte qu'à 947°, on arrive quantitativement au composé NiO (Fig. 13).

I. PRÉCIPITATION AVEC L'ACIDE BROMO-5 ANTHRANILIQUE

Cet excellent mode de préparation dû à Shennan[20], fournit un corps $(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2Ni$ se lavant facilement et une courbe de thermolyse (Fig. 14) présentant un palier horizontal, convenable pour le dosage automatique, de 60° à 218°. Le brome et les matières organiques se dégagent alors, mais, contrairement au cas précédent, il n'y a pas réduction; on arrive tout de suite à l'oxyde NiO dès 745°.

J. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE AMINO-3 NAPHTOÏQUE

Ce procédé, effectué suivant Shennan, Smith et Ward[21] nous conduit à la courbe de la Figure 15 analogue à celle de l'anthranilate de nickel. Toutefois, le palier initial correspondant à la formule $[C_{10}H_6(NH_2)CO_2]_2Ni$ ne se maintient horizontal que jusqu'à 154°. La perte de poids jusqu'à 205° est tout à fait minime. Le nickel métallique apparaît entre 790° et 800°; il s'oxyde ensuite très vite jusqu'à 960°. Le palier jusqu'à 154° est recommandable pour le dosage automatique du nickel.

K. PRÉCIPITATION PAR LE SALICYLALDÉHYDE

Suivant le procédé de Duke[22], la précipitation du nickel a lieu en présence de tartrate alcalin, et d'ammoniaque, sous l'action du salicylaldéhyde. Ce précipité ne nous paraît guère utilisable; bien que sa décomposition ne commence qu'à 229°, il gagne régulièrement du poids et l'effet est assez grand car le gain atteint 8 mg sur 304 mg à 105°. De plus, les auteurs donnent 0.1963 pour facteur d'analyse du nickel; nous le trouvons trop élevé et lui attribuons seulement 0.1940. Au cours de la pyrolyse, il se dégage un produit extrêmement toxique et d'odeur très tenace; l'oxyde de nickel n'apparaît qu'à 950° (Fig. 16); nous proposons d'abandonner ce procédé à tous les points de vue.

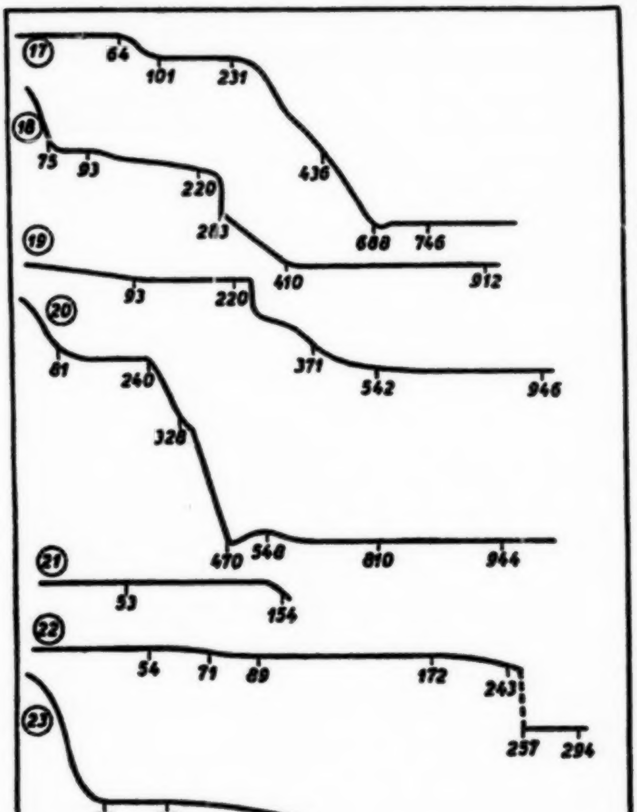
Bibliographie p. 82/83.

L. PRÉCIPITATION PAR L'OXINE

En tampon acide acétique-acétate, on obtient un précipité de formule $(C_9H_6ON)_2$ Ni. $2H_2O$. En raison de l'incertitude sur le sort de ce précipité par chauffage, les auteurs[23, 24, 25, 26] qui ont étudié cet oxinate, se sont préoccupés surtout du dosage volumétrique. La courbe de la Figure 17 nous donne des résultats particulièrement nets. Jusqu'à 64°, l'hydrate de l'oxinate se conserve mais gagne légèrement du poids (1 mg sur 200 mg). De 100 à 232°, s'observe un palier rigoureusement horizontal correspondant à l'oxinate anhydre $(C_9H_6ON)_2Ni$; ce palier se prête très bien au dosage automatique du nickel avec le facteur analytique 0.1691. La destruction se poursuit alors régulièrement jusqu'à 688° où l'on arrive à du nickel pur, mais, à partir de 770°, il se réoxyde superficiellement et l'on obtient un palier du mélange Ni + NiO, fonction de la grandeur du creuset et de l'atmosphère du four.

M. PRÉCIPITATION AVEC L'α-nitroso β-NAPHTYLAMINE

Le mode opératoire est celui de GUHA-SIRCAR ET BHATTACHARJEE[27] afin d'obtenir le précipité de formule $(C_{10}H_7ON_2)_2Ni$ que les auteurs préconisent de sécher à 105°. En fait, le palier correspondant à ce corps (Fig. 18) est très court; il va de 80 à 90°. Déjà à 93°, existe une perte notable de poids et une explosion peu



Courbes de thermolyse des dérivés du nickel:
Fig. 17. Oxinate;
Fig. 18. Complexe avec l'α-nitroso β-naphtylamine;
Fig. 19. Complexe avec la β-nitroso α-naphtylamine;
Fig. 20. Complexe avec la dicyanodiamidine;
Fig. 21. Complexe avec la nitro-aminoguanidine;
Fig. 22. Complexe avec la diméthylglyoxime;
Fig. 23. Complexe avec l'oxalène-diaminoxime (Niccolox)

violente se manifeste à 345°. L'oxyde de nickel donne un palier horizontal au-dessus de 462°. La méthode est peu recommandable.

N. PRÉCIPITATION AVEC LA β-NITROSO α-NAPHTYLAMINE

Des mêmes auteurs[27], le procédé avec l'isomère $\beta\alpha$ parait plus convenable; le palier relatif au complexe s'étend de 80 à 220° et se prête bien au dosage automatique; il est regrettable que le réactif soit plus difficile à préparer que le précédent. L'explosion se manifeste à 245° et l'oxyde de nickel se forme à partir de 552° (Fig. 19).

O. PRÉCIPITATION PAR LA DICYANODIAMIDINE

Avec le sulfate de dicyanodiamidine, réactif usuel, on obtient un précipité de formule $(C_2H_5N_4O)_2Ni.2H_2O$ qui filtre bien. **Grossmann et Schück**[28] qui l'ont préparé, recommandent de le sécher à 115° ou de le transformer en sulfate et d'électrolyser. La courbe enregistrée (Fig. 20) montre que la pesée directe est possible. Le palier du complexe anhydre s'étend de 123° à 240°. A 115°, on risque donc d'avoir un poids un peu trop fort. La méthode convient pour le dosage automatique du nickel. Le précipité d'oxyde NiO formé vers 720° n'est pas tout à fait pur, il est souillé d'un carbonate basique vert pomme et, par suite, ne peut servir pour un dosage de contrôle.

P. PRÉCIPITATION AVEC LA NITRO-AMINO-GUANIDINE

Phillips et Williams[29] recommandent de sécher à 110°, le précipité formulé $NiO\ [HN{=}C(NHNO_2)NH\text{-}NH_2]_2$ qu'ils préparent avec la nitro-amino-guanidine. Cette température nous paraît un peu forte car la courbe enregistrée (Fig. 21) accuse dès 118° une perte de poids en chauffage très lent. Le palier est parfaitement horizontal entre 57 et 118° et satisfait aux exigences du dosage automatique. A 162°, une explosion extrêmement violente se manifeste qui vide le creuset. La méthode est excellente mais exige un soin tout spécial.

Q. PRÉCIPITATION AVEC LA DIMÉTHYLGLYOXIME

Nous avons opéré la précipitation suivant la méthode de **Brunck**[30]. On recommande habituellement de chauffer le précipité rouge de diméthylglyoximate de nickel à 110°—120°. La courbe de la Figure 22 montre que ce précipité de formule $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ est stable de 79 à 172° (180° sur certains enregistrements). Cette dernière température diminue si le chauffage est plus rapide. La destruction de la matière organique est d'abord lente, mais, s'accélère brusquement entre 250°

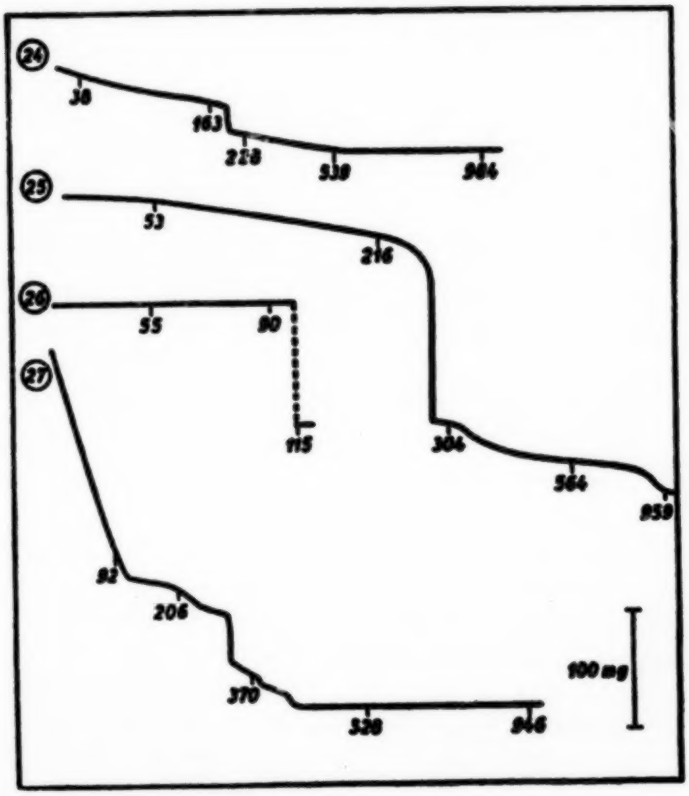
et 257°. Contrairement à ce que l'on admet, il ne s'agit pas d'une sublimation — sauf, naturellement dans le vide — mais de la perte de 4 groupements NO. Le résidu est formé de charbon et de nickel métallique. Le palier allant de 79 à 172° convient pour le dosage automatique du nickel.

R. PRÉCIPITATION AVEC L'OXALÈNE-DIAMINOXIME (DIAMINOGLYOXIME, NICCOLOX)

La précipitation du complexe $(C_2H_6O_2N_4)_2Ni.2H_2O$ a été effectuée suivant les données de R. CHATTERJEE[31] et de M. KURAŠ[32]. Ces auteurs indiquent de le sécher à 120°, température trop élevée à notre sens. En effet, la courbe de thermolyse (chauffage lent) présente un palier horizontal (Fig. 23) s'accordant avec la formule ci-dessus, entre 58 et 78°. A 120°, les deux molécules d'eau ont disparu et le sel poursuit sa décomposition. Le procédé pourrait, à la rigueur, servir pour le dosage automatique, mais le précédent est tout aussi bon.

S. PRÉCIPITATION AVEC LA DICARBAMIDOGLYOXIME

La Figure 24 nous montre que le complexe interne réalisé suivant FEIGL ET CRISTIANI-KRONWALD[33] donne une courbe toujours décroissante jusqu'à 539°. L'oxyde de nickel NiO apparaît après cette température. Nous proposons de rejeter la méthode.



Courbes de thermolyse des dérivés du nickel:
Fig. 24. Complexe avec la dicarbamidoglyoxime;
Fig. 25. Complexe avec la diphénylglyoxime;
Fig. 26. Complexe avec la cyclohexanedione dioxime (Nioxime)
Fig. 27. Complexe avec l'α-furile dioxime

T. PRÉCIPITATION AVEC LA DIPHÉNYLGLYOXIME (BENZILEDIOXIME)

ATACK[34] propose de sécher à 110°, le précipité fait entre cette oxime et un sel de nickel, mais, comme dans le cas précédent et même avec un chauffage très lent, il est impossible d'obtenir un palier horizontal dans la courbe de thermolyse (Fig. 25) qui décroît sans cesse jusqu'à 959°, température à laquelle apparaît l'oxyde NiO. La méthode ne peut donc pas présenter de précision en gravimétrie.

U. PRÉCIPITATION PAR LA CYCLOHEXANEDIONE-DIOXIME (NIOXIME)

La technique suivie est celle de VOTER, BANKS ET DIEHL[35] qui conseillent de sécher le précipité formé à 110°. La courbe inscrite (Fig. 26) indique l'existence d'une horizontale jusqu'à 115° où se produit une explosion assez violente. La méthode convient très bien pour le dosage automatique, mais, nous conseillons de prendre seulement la partie du palier s'étendant de 60 à 85°.

V. PRÉCIPITATION AVEC L'α-FURILE-DIOXIME

La courbe enregistrée (Fig. 27) avec le complexe interne donné par cette dioxime, suivant SOULE[37] ne nous a pas donné satisfaction. Elle est sans cesse décroissante jusqu'à 946° où apparaît l'oxyde de nickel. Vers 100°, on observe bien une brisure dans la courbe, qui correspond, à peu près, à l'obtention du complexe anhydre, mais, celui-ci se détruit aussitôt, sans présenter de palier. Le procédé peut, tout au plus, servir pour la séparation du nickel, en accord avec une publication de la Commission de l'énergie atomique américaine[38], mais, nous avons des réactifs moins coûteux qui permettent d'atteindre le même résultat.

REMERCIEMENTS

Notre gratitude va tout particulièrement à M. JEAN BESSON pour son aide précieuse dans la préparation des divers "hydroxydes de nickel", à M. MAJUMDAR, M. DAT XUONG, M. NGUYEN HUU, MLLE JACQUELINE SADET, M. PAUL RUMPF qui ont préparé à l'état de pureté des réactifs d'obtention difficile, à nos collègues de la Commission des Réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie, M. le Doyen P. E. WENGER (Genève), M. N. STRAFFORD (Manchester), M. A. OKAČ (Brno) qui nous ont envoyé d'autres réactifs rares, sans lesquels cette étude n'eût pu être complète.

Bibliographie p. 82/83.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Le Tableau suivant résume les méthodes de dosage gravimétrique du nickel avec les limites de température des paliers (lorsqu'elles existent) et les formes de pesée. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour effectuer le dosage automatique du métal.

Réactif précipitant Precipitating reagent Fällungsmittel	Forme de pesée Form in which weighed Bestimmung als	Limites de température Temperature limits Temperaturgrenzen °C
Electrolyse	Ni	<93
Soude	NiO	>250
Potasse	NiO	>810
Brome + Potasse	NiO	>345
Soude + persulfate	NiO	>440
*Mélange iodure-iodate	$(HO)_2Ni$	90-200
id.	NiO	>960
*Ammoniaque (avec le sulfate)	$SO_4Ni. 8NiO. 16 H_2O$	91-172
id.	$SO_4Ni. 8NiO$	200-815
Sulfure d'ammonium	aucune	aucune
Thiosulfate de sodium	aucune	aucune
*Carbonate de sodium	CO_3Ni_2	101-217
id.	NiO	>850
*Thiocyanate + Pyridine	$(SCN)_2(Ni\ Py_4)$	<63
* id + id.	$(SCN)_2Ni\ Py_2$	110-130
id. + id.	NiO	>920
Acide oxalique	NiO	>633
*Acide anthranilique	$(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_2Ni$	<307
id.	NiO	>947
*Acide bromo-5 anthranilique	$(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2Ni$	60-218
id.	NiO	>745
*Acide amino-3 naphtoïque	$(NH_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}CO_2)_2Ni$	<154
id.	NiO	>960
Salicylaldéhyde	aucune	aucune
*Oxine	$(C_9H_6ON)_2Ni. 2H_2O$	<64
* id.	$(C_9H_6ON)_2Ni$	100-232
α-nitroso β-naphtylamine	$(C_{10}H_7ON_2)_2Ni$	80-90
*β-nitroso α-naphtylamine	id.	80-220
id.	NiO	>552
*Dicyanodiamidine	$(C_2H_5N_4O)_2Ni$	123-240
*Nitroaminoguanidine	$(CH_3O_2N_5)_2NiO$	57-118
*Diméthylglyoxime	$(C_4H_7O_2N_2)_2Ni$	79-172
*Diaminoglyoxime	$(C_2H_5O_2N_4)_2Ni.2H_2O$	58-78
Dicarbamidoglyoxime	aucune	aucune
Diphénylglyoxime	aucune	aucune
*Cyclohexanedionedioxime	$(C_6H_9O_2N_2)_2Ni$	60-85
α-furiledioxime	aucune	aucune

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les courbes de thermolyse des précipités servant à doser pondéralement le nickel: ils proposent 15 méthodes de dosage automatique (voir tableau ci-dessus), abandonnent la précipitation par le zinc et l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium, le thiosulfate, le salicylaldéhyde, la dicarbamidoglyoxime, la diphénylglyoxime et l'α-furiledioxime.

Ils donnent la préférence aux méthodes à l'iodure- iodate, à l'acide anthranilique, à la diméthylglyoxime et, surtout, à la cyclohexanedionedioxime.

Le mélange iodure-iodate fait apparaître l'hydroxyde de nickel, contrairement à la soude et à la potasse. Les oxydes de nickel tri- et tétravalent n'ont pu être mis en évidence. Le nickel déposé électrolytiquement est très oxydable.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the pyrolysis curves of the precipitates used in the gravimetric determination of nickel have been studied. Fifteen methods for the automatic determination are proposed (cf. Table); the methods using the following reagents have been rejected: zinc and ammonia, ammonium sulphide, thiosulphate, salicyl aldehyde, dicarbamidoglyoxime, diphenylglyoxime, and α-furil dioxime.

The authors prefer the methods with iodide-iodate, anthranilic acid, dimethylglyoxime and, in particular, cyclohexanedione dioxime.

In contrast to what happens with sodium and potassium hydroxides, the mixture of iodide and iodate gives rise to nickel hydroxide. The oxides of trivalent and tetravalent nickel could not be detected. Electrolytic deposits of nickel are very readily oxidized.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD die Thermolyse-Kurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Nickelbestimmung dienen; sie schlagen 15 automatische Methoden vor (siehe Tabelle), verwerfen die Fällung mit Zink und Ammoniak, mit Ammoniumsulfid, mit Thiosulfat, mit Salicylaldehyd, mit Dicarbamidoglyoxim, mit Diphenylglyoxim und mit α-Furildioxim.

Sie bevorzügen die Methoden, welche Jodid-Jodat, Anthranilsäure, Dimethylglyoxim und vor allem Cyclohexandiondioxim verwenden.

Die Mischung Jodid-Jodat gibt zum Unterschied von Soda und Pottasche das Nickelhydroxyd. Die drei- und vierwertigen Nickeloxyde konnten nicht nachgewiesen werden. Das elektrolytisch abgeschiedene Nickel ist sehr leicht oxydierbar.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. L. DAVIES, *Z. anal. Chem.*, 14 (1875) 343.
[2] A. K. MAJUMDAR, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 415.
[3] J. MIRONOFF, *Bull. soc. chim. belg.*, 45 (1936) 1.
[4] H. FRESENIUS ET F. BERGMANN, *Z. anal. Chem.*, 19 (1880) 320.
[5] W. GIBBS, *Am. J. Sci.*, 4 (1867) 213; *Z. anal. Chem.*, 7 (1868) 259.
[6] R. MEINEKE, *Lehrbuch der chem. Analyse*, Tome 1, p. 544.
[7] F. P. TREADWELL, *Manuel de chimie analytique* (Édition française), 2 (1920) 132.
[8] E. MOODY, *Z. anal. Chem.*, 46 (1907) 247.
[9] B. GLASSMANN, *Ber.*, 39 (1906) 3368.
[10] L. MOSER ET W. MAXYMOWICZ, *Z. anal. Chem.*, 67 (1925) 140.
[11] W. VAUBEL, *Chem. Ztg.*, 46 (1922) 978.
[12] L. DEDE, *id.*, 35 (1911) 1077.

[13] L. Dede et H. Zieriacks, *Z. anal. Chem.*, 124 (1942) 25.
[14] A. Marshall, *Analyst*, 24 (1899) 202.
[15] H. Cormimboeuf, *Ann. chim. anal. app.*, 11 (1906) 6.
[16] R. Fresenius, *Quant. Analyse*, 6e Éd. Tome I, p. 264.
[17] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 3 (1864) 389.
[18] G. Spacu, *Bul. Soc. stiinte Cluj*, 1 (1922) 314.
[19] H. Funk et M. Ditt, *Z. anal. Chem.*, 93 (1933) 241.
[20] R. J. Shennan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 164.
[21] R. J. Shennan, J. H. F. Smith et A. M. Ward, *Analyst*, 61 (1936) 395.
[22] F. R. Duke, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 750.
[23] E. Kroupa, *Mikrochim. Acta*, 3 (1938) 306.
[24] H. R. Fleck et A. M. Ward, *Analyst*, 58 (1933) 388.
[25] H. R. Fleck, *Analyst*, 62 (1937) 378.
[26] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 369.
[27] S. S. Guha-Sircar et S. C. Bhattacharjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 155.
[28] H. Grossmann et B. Schück, *Chem. Ztg.*, 31 (1907) 535.
[29] R. Phillips et J. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 2469.
[30] O. Bruncke, *Z. angew. Chem.*, 20 (1907) 834, 1844.
[31] R. Chatterjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 15 (1938) 608.
[32] M. Kuraš, *Collection Czechosl. Chem. Communs.*, 12 (1947) 198.
[33] F. Feigl et A. Cristiani-Kornwald, *Z. anal. Chem.*, 65 (1925) 341.
[34] F. W. Atack, *Analyst*, 38 (1913) 316.
[35] R. C. Voter, C. V. Banks et H. Diehl, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 459.
[36] W. C. Johnson et M. Simmons, *Analyst*, 71 (1946) 554.
[37] B. A. Soule, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 981.
[38] S. A. Reed et C. V. Banks, *United States Atomic Energy Commission*, A.E.C.D. 1819 — Oak Ridge, Tennessee. 9 Mars 1948.

Reçu le 3 avril 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLV. DOSAGE DU COBALT*

par

MME RAYMONDE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Nous avons fait l'étude critique et thermolytique de tous les procédés servant à doser le cobalt par gravimétrie, afin de classer les méthodes, de trouver les températures extrêmes des paliers de poids constant et de repérer celles qui peuvent convenir au dosage automatique du cobalt. Pour cela, nous avons considéré la précipitation par

A. électrolyse,
B. la potasse ou la soude,
C. l'oxyde jaune de mercure,
D. le persulfate et l'hypochlorite,
E. l'alumine,
F. le sulfure d'ammonium,
G. l'acide sulfurique,
H. le phosphate disodique,
I. le nitrite de potassium,
J. le cyanure d'argent,
K. le thiocyanate et l'hydrazine,
L. le thiocyanate et la pyridine,
M. le mercurithiocyanate,
N. le mercuriiodure,
O. le molybdate,
P. l'oxalate,
Q. l'acide anthranilique,
R. l'acide bromo-5 anthranilique,
S. l'acide amino-3 naphtoïque,
T. l'α-nitro β-naphtol,
U. l'α-nitroso β-naphtol, (Co^{+2} et Co^{+3})
V. le dinitroso-résorcinol,
W. le dinitroso-orcinol,
X. l'α-nitroso β-naphtylamine,
Y. la β-nitroso α-naphtylamine,
Z. l'oxine,
AA. l'acide phénylthiohydantoïque,
AB. la diphénylthiohydantoïne.

Nous n'avons pu réussir à reproduire la précipitation à l'état métallique, à l'aide du zinc, suivant le mémoire de DAVIES[1], ni celle par l'isonitrosothiocamphre, d'après D.C.SEN[37]; dans ce dernier cas, nous n'avons même pas pu reproduire le réactif en suivant les indications du mémoire ni pu entrer en relation avec l'auteur. Dans un autre ordre d'idées, nous avons laissé de côté la précipitation par le thiosulfate suivant GIBBS[2], par le rubéanate, d'après P. RÂY ET M. RÂY[3], S. A. VOZNESENKI[4], par le thioamide de l'acide oxanilique, suivant A. K. MAJUMDAR[5] (quoique ce dernier savant ait mis aimablement le réactif à notre disposition), car toutes ces méthodes se ramènent au dosage du sulfate.

---

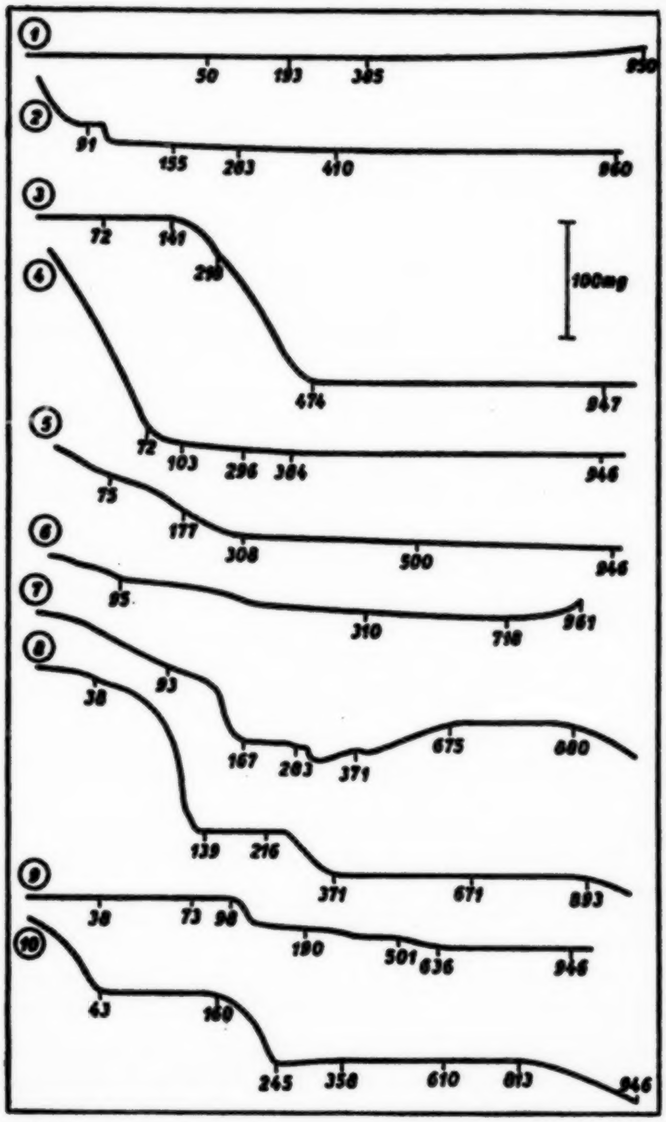
[*] Pour XLIV (Nickel), voir R. DUVAL ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 71.

Bibliographie p. 97.

Nous nous sommes servis de l'étude critique de Congdon et Chen[8] bien qu'elle apparaisse vieillie. Nos conclusions diffèrent évidemment puisque nous cherchons surtout à faire des dosages automatiques et que le cobalt possède maintenant 30 méthodes gravimétriques, alors qu'en 1924, il comportait 23 méthodes de dosage en tout.

A. PESÉE SOUS FORME DE COBALT ÉLECTROLYTIQUE

Une solution $N/10$ de sulfate cobalteux, additionnée d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque est soumise à l'électrolyse sous 4 volts avec 0.3 ampère, dans un creuset de platine pouvant s'adapter sur l'anneau de silice de la thermobalance et jouer le rôle de cathode. Le dépôt formé intérieurement est lavé avec l'eau, l'alcool et l'éther. Nous avons alors chauffé le creuset et son contenu pour connaître la température à laquelle le cobalt électrolytique commence à s'oxyder. Le précipité métallique, d'après la Figure 1, augmente de poids à partir de 190°.



Courbes de thermolyse des dérivés du cobalt:
Fig. 1. Cobalt électrolytique;
Fig. 2. Hydroxyde par la potasse;
Fig. 3. Hydroxyde par l'oxyde jaune de mercure;
Fig. 4. Hydroxyde par le persulfate de potassium;
Fig. 5. Hydroxyde par l'hypochlorite de sodium;
Fig. 6. Aluminate;
Fig. 7. Sulfure;
Fig. 8. Sulfate;
Fig. 9. Pyrophosphate;
Fig. 10. Cobaltinitrite de potassium

Bibliographie p. 97.

B. PRÉCIPITATION PAR LA POTASSE OU PAR LA SOUDE

Ces réactifs déterminent dans la solution d'un sel cobalteux un précipité rose qui perd progressivement l'eau adsorbée (Fig. 2) jusqu'aux environs de 90°, mais, sa position n'est pas fixe pour les diverses préparations étudiées, p. ex: 99—112° et 81—91°. Ce palier correspond approximativement à la formule $(HO)_2Co$. Il y a ensuite perte rapide d'eau de constitution jusque vers 156°, puis, plus lente jusqu'à 475°. Entre cette dernière température et 800°, on observe un deuxième palier de position plus constante. A 800°, le résidu s'accorde avec la formule Co_3O_4. On observe alors, vers 900°, soit une augmentation, soit une perte de poids, très légère dans les deux cas. Ce fait avait déjà été remarqué par divers auteurs; on n'en voit pas nettement l'explication, mais il fausse les dosages si l'on dépasse 900°.

C. PRÉCIPITATION PAR L'OXYDE JAUNE DE MERCURE

Nous avons répété le mode opératoire de ZIMMERMANN[8] en traitant la solution à doser, additionnée de chlorure de sodium, par une suspension aqueuse d'oxyde jaune de mercure, à l'ébullition. Le précipité se dépose et filtre remarquablement bien. La courbe (Fig. 3) enregistrée avec le corps obtenu, accuse un poids constant jusque vers 130°, puis, des dérivés mercuriques résiduels se subliment et se dissocient et l'on arrive au palier bien horizontal de l'oxyde Co_3O_4 à partir de 475°. Ce palier peut être proposé pour le dosage automatique du cobalt.

D. PRÉCIPITATION EN "HYDROXYDE" COBALTIQUE

a. *Avec le persulfate de potassium.* Nous avons suivi la technique de DEDE[9] pour ce qui touche le mode de précipitation, car cet auteur fait ensuite une réduction dans l'hydrogène pour peser le cobalt métallique (opération impossible avec la thermobalance sous sa forme actuelle). En accord avec HÜTTIG ET KASSLER[10], il est malaisé, sur la courbe de thermolyse (Fig. 4) de mettre en évidence, un hydrate d'oxyde cobaltique. La brisure de la courbe à 72° a lieu pour la composition $Co_2O_3.1\,H_2O$ ou $Co_2O_4H_2$, l'acide des cobaltites, analogue à l'acide chromeux déjà signalé et le seul qui soit d'existence à peu près sûre; il perd de l'eau et se transforme en oxyde Co_3O_4 jusqu'à 371°; ce dernier ne se dissocie pas au-dessous de 950°. Ce résultat montre que dans la méthode de DEDE, la réduction en creuset de ROSE est parfaitement inutile.

b. *Avec l'hypochlorite de sodium.* Le précipité colloïdal, sans formule fixe, préparé suivant GIBBS[11], présente encore, sur la courbe correspondante (Fig. 5) un changement de direction vers 72°, puis un autre vers 180° qui correspond à peu près à la formule Co_2O_3, mais, sans présenter de palier. La différence importante avec la méthode précédente réside dans le fait que la perte de poids pour aller de Co_2O_3 à Co_3O_4 se fait d'une façon insensible jusque vers 700° et encore, le palier n'est pas rigoureusement horizontal après cette température. La méthode ne paraît pas utilisable pour la gravimétrie; le précipité ne peut être recueilli sur creuset filtrant N° 4; il faut opérer sur papier.

E. TRANSFORMATION EN ALUMINATE

SALVETAT[12] a remarqué que si l'hydroxyde cobalteux plus ou moins oxydé était chauffé fortement avec l'alumine en excès, le cobalt se retrouvait dans le précipité final sous forme de bleu Thénard $Al_2O_3 + CoO$ ou $(AlO_2)_2Co$ et que l'augmentation de poids de cette alumine était due, en fin de compte, à l'oxyde CoO. Un tel dosage, inutilement compliqué, a conduit à une courbe (Fig. 6) décroissante jusqu'à 500°; le palier s'étend jusqu'à 890°, puis, la courbe se relève pour une raison chimiquement inexpliquée. Cette méthode de dosage est à rejeter pour les travaux modernes.

F. PRÉCIPITATION EN SULFURE

La précipitation est faite, suivant **FRESENIUS**[13], avec le sulfure d'ammonium, en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Le mélange obtenu perd de l'eau et du soufre par volatilisation et combustion, tandis que le sulfure de cobalt s'oxyde lentement en sulfate (Fig. 7). Celui-ci présente un palier horizontal s'étendant de 700 à 820°, puis, il se dissocie partiellement en fournissant un mélange de sulfate anhydre violet et d'oxyde Co_3O_4 noir. Ce mode de dosage est peu intéressant; nous proposons de l'abandonner.

G. PESÉE EN SULFATE

C'est une forme courante de dosage du cobalt et d'autres techniques s'y ramènent: la précipitation par un thiosulfate (**GIBBS**[2]), par un sulfure (**GAUHE**[7]), par l'acide rubéanique (**RÂY**[3]), la reprise par l'acide sulfurique du produit de calcination d'une matière organique, etc.

La méthode est réputée très précise.

Les auteurs sont toutefois en désaccord en ce qui concerne la température extrême d'existence du sulfate anhydre et nous relevons des chiffres compris entre 550° et 880°.

Nous sommes partis d'une substance qui, au début de l'enregistrement, présentait à peu près la composition $SO_4Co + 8.5\ H_2O$. L'heptahydrate, forme usuelle, apparaît entre 38 et 50° mais ne donne pas de palier horizontal. (Fig. 8). A 71°, il est déjà considérablement déshydraté et le point de fusion de 96—98° qu'on lui attribue nous paraît bien douteux. Les hydrates à 6, à 5, à 4, à 3, à 2 H_2O ne sont indiqués par aucun accident. Le monohydrate se forme suivant le palier non horizontal allant de 130 à 240°; on observe une perte de poids de 6 mg (sur 248 mg de sel anhydre) entre les extrémités de ce palier; il ne peut donc *pas être question de peser le cobalt sous forme de sulfate monohydraté.*

De 350° à 820°, nous trouvons un nouveau palier, non rigoureusement horizontal, perdant 2.5 mg entre ces deux températures sur 248 mg. C'est entre 600° et 812° que la pente est la plus faible, et, par suite, que la perte est la plus légère. On peut donc dire que la dissociation du sulfate anhydre a lieu tout le long du palier, mais, c'est surtout à partir de 820° que la perte de soufre se fait remarquer. Nous relevons sur l'enregistrement 2 mg à 893° et 8 mg à 950°. Le résidu est formé de sulfate violet et d'oxyde Co_3O_4 noir. En conclusion, si l'on sèche le dépôt de sulfate anhydre entre 600° et 812°, on ne peut guère compter sur une exactitude supérieure à 1/100. La méthode à l'anthranilate se montre, par suite, nettement supérieure à la très classique méthode au sulfate.

H. PESÉE EN PYROPHOSPHATE

Dakin[14] a recommandé de sécher l'hydrate $PO_4NH_4Co.1H_2O$ à 100—105° tandis que Strebinger et Pollak[15] ont généralisé la méthode à la microgravimétrie. En fait, la courbe tracée (Fig. 9) indique une lente montée jusqu'à 98° (gain 4 mg sur 139 mg), puis, la décomposition brusque et profonde se manifeste à cette température. On ne passe pas par l'intermédiaire du sel anhydre; il y a simultanément départ d'eau et d'ammoniac. Le pyrophosphate $P_2O_7Co_2$ apparaît dès 580° à l'état de pureté et donne naissance à un palier horizontal. Bonne méthode de dosage.

I. PESÉE EN COBALTINITRITE DE POTASSIUM (HEXANITROCOBALTATE (III) DE POTASSIUM)

Formé suivant le mode classique de Brauner[16] qui ne recommande pas le séchage à 100°, ce complexe donne un palier horizontal allant de 43 à 160° (Fig. 10) et pouvant convenir au dosage automatique du cobalt. Comme dans le cas du cobaltinitrite de césium, il y a alors perte de 3 NO_2 par molécule-gramme et formation de la somme $CoO + 3\ NO_3K$, ensemble dont le poids s'accroît lentement de 245° à 813°. Alors commence la dissociation du nitrate de potassium. Le mélange d'oxydes $2CoO + 3\ K_2O$ n'est pas encore atteint quantitativement à 946°.

J. PRÉCIPITATION EN COBALTICYANURE D'ARGENT

La formation du complexe $[Co(CN)_6]Ag_3$ est réalisée suivant Nenadkevich et Saltykova, puis Saltykova[17] et se montre intéressante pour le dosage automatique du cobalt avec un facteur analytique de 0.1146. Le complexe est stable de 98° à 252°; les auteurs ci-dessus avaient préconisé 130° pour température de séchage; le palier correspondant est rigoureusement horizontal. De 450° à 745°, le cyanogène disparaît et il reste l'ensemble $Co_3O_4 + 9\ Ag$. De 745° à 920° environ, on observe une nouvelle dissociation (sans doute à cause de la présence de l'argent réducteur) et l'on aboutit à l'ensemble $CoO + 3\ Ag$ (Fig. 11).

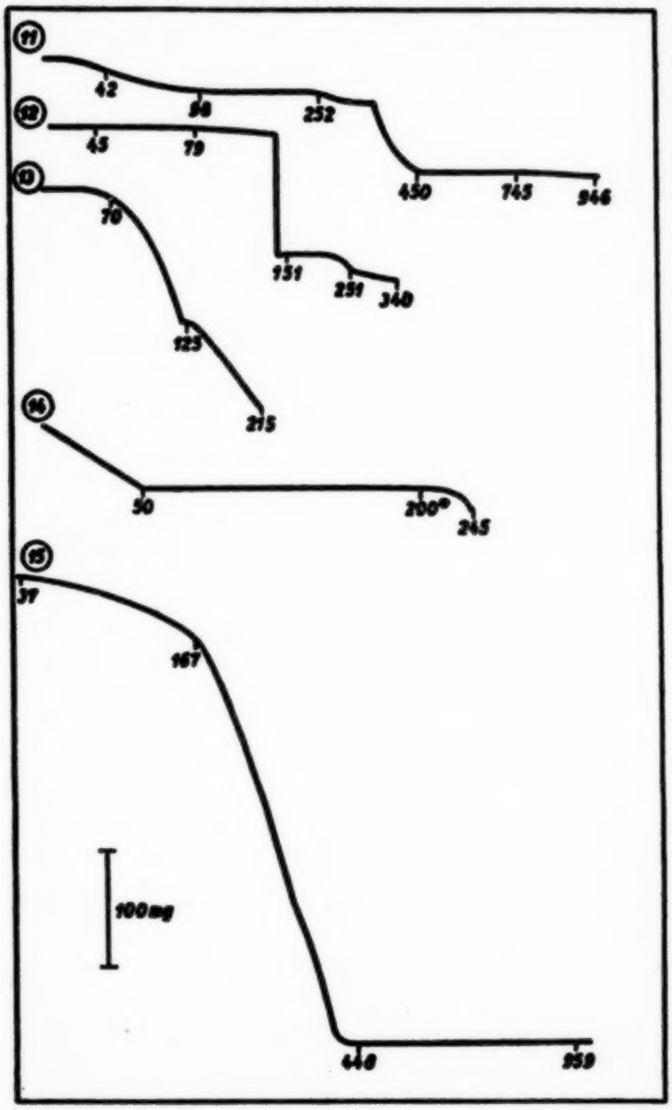
Bibliographie p. 97.

K. PRÉCIPITATION EN THIOCYANATE DE COBALT-DIHYDRAZINE

Suivant le mode opératoire de P. B. **Sarkar et** B. K. **Datta-Rây**[18], nous avons préparé le complexe insoluble de formule $(SCN)_2[Co(N_2H_4)_2]$. Celui-ci n'est stable que jusqu'à 79° et présente en-deçà de cette température, un palier bien horizontal qui le fait proposer pour le dosage automatique. La dissociation est moins nette que celle du dérivé correspondant de cadmium car l'hydrazine se détruit en même temps que les groupes SCN, à 148°, notamment; le résidu n'est pas homogène.

L. PRÉCIPITATION EN THIOCYANATE DE COBALT-PYRIDINE

Le précipité de formule $(SCN)_2Co(C_5H_5N)$ est préparé et lavé suivant le mode opératoire de G. **Spacu et** J. **Dick**[19]; il n'est stable que jusqu'à 60°, encore gagne-t-il légèrement du poids vers 45°; il faut donc le sécher dans le dessicateur comme l'indiquent les auteurs. A 125°, la molécule de pyridine s'est échappée; on observe un court palier relatif à l'existence du thiocyanate $(SCN)_2Co$ qui se dissocie lui-même rapidement (Fig. 13).



Courbes de thermolyse des dérivés du cobalt:
Fig. 11. Cobalticyanure d'argent;
Fig. 12. Thiocyanate de cobalt-dihydrazine;
Fig. 13 Thiocyanate de cobalt-pyridine;
Fig. 14. Mercurithiocyanate de cobalt;
Fig. 15. Mercurriiodure de cobalt (II) hexammine

Bibliographie p. 97.

M. PRÉCIPITATION EN MERCURI-THIOCYANATE

La précipitation du complexe de formule $[Hg(CNS)_4]Co$ a lieu conformément aux indications de J. LAMURE[20] et la courbe de thermolyse (Fig. 14) indique qu'après départ d'humidité le sel est stable de 50° à 200°. Le palier bien horizontal correspondant peut convenir pour le dosage automatique du cobalt. Au-dessus de 200°, il y a départ rapide de cyanogène et de mercure; l'expérience est arrêtée à 245°. La température de 90° suggérée par l'auteur est donc convenable pour le séchage.

N. PRÉCIPITATION EN MERCURI-IODURE DE COBALT(II) HEXAMMINE

Le précipité fourni par la méthode de TAURINŠ[21] et de formule $(HgI_3)_2\,[Co(NH_3)_6]$ est instable et ne peut être séché que dans le dessicateur. Dès 35°, il perd du poids (Fig. 15); après libération de l'ammoniac, de l'iode, du mercure, il reste, à 420°, un mélange d'oxydes CoO et Co_3O_4; puis, au-dessus de 688°, il y a oxydation lente et vers 960°, on ne trouve plus que ce dernier oxyde. La méthode est intéressante à cause du bas facteur analytique 0.079 pour le cobalt, mais, le précipité est fragile et la manipulation est compliquée.

O. PRÉCIPITATION EN MOLYBDATE DE COBALTI-CHLORO-PENTAMMINE (MOLYBDATE PURPURÉO)

Nous arrivons à la méthode de CARNOT[22] qui, d'après l'étude critique de CONGDON ET CHEN[6] est la plus mauvaise pour le dosage gravimétrique du cobalt. Les auteurs ne donnent pas la formule du précipité initial, mais, fournissent celle du résidu à 110°, soit $Co_2O_3.10NH_3.6MoO_3$ pour CARNOT et $2CoO.7MoO_3$ pour CONGDON ET CHEN.

Les résultats que nous présentons se résument ainsi: la transformation du cobalt bivalent en chlorure purpuréocobaltique n'est jamais rigoureusement quantitative, par suite, le dosage ne peut pas être précis quelle que soit la formule adoptée.

Nous avons alors obtenu le précipité à partir de molybdate d'ammonium et de chlorure purpuréocobaltique pur. Le précipité rose obtenu a une formule qui s'accorde au mieux avec $(Mo_3O_{10})[CoCl(NH_3)_5]$ ou avec les schémas équivalents $(Mo_2O_7)[CoCl(NH_3)_5].MoO_3$ ou $(MoO_4)[CoCl(NH_3)_5].2MoO_3$.

Un tel précipité perd du poids (départ d'eau et de chlore) jusqu'à 167° environ (Fig. 16); donc, le séchage à 110° ne peut pas présenter de garantie. De 167° à 206°, s'étend un palier bien horizontal suivant lequel, on a, d'accord avec CARNOT, la composition $3MoO_3.\ 1/2\ Co_2O_3.5NH_3 = 600$ (exactement 599.95) avec le facteur analytique 0.098 pour Co.

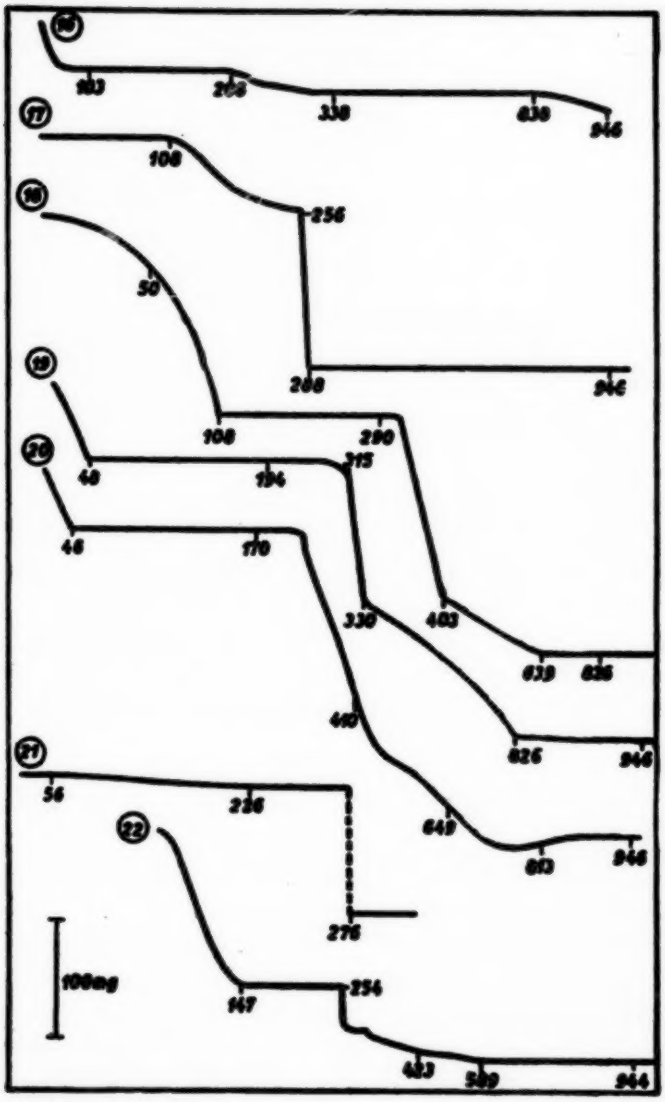
L'ammoniac se dégage alors et de 338° à 836° s'étend un nouveau palier horizontal, plus sûr que le précédent où l'on trouve le mélange $3\ MoO_3.\ 1/3\ Co_3O_4 = 512.12$ avec le facteur analytique 0.115 pour Co; après quoi, l'anhydride molybdique se dégage rapidement.

Bibliographie p. 97.

En conclusion: la formule donnée par **Carnot** pour le corps pesé est bonne; celle de **Congdon et Chen** est fausse. La température de 110° choisie est trop basse. La méthode est à délaisser pour le dosage du cobalt bivalent, puisque non quantitative.

P. PRÉCIPITATION EN OXALATE

L'oxalate $C_2O_4Co.2H_2O$ qui précipite à l'état cristallisé en versant, suivant **Classen**[29], une solution d'oxalate de potassium dans un sel cobalteux est stable, comme l'indique la courbe de la Figure 17, jusqu'à 108°. Entre 55° et 103°, on observe un léger gain de poids (1 mg sur 260 mg). La déshydratation se produit rapidement jusqu'à 192°, plus lentement de 192° à 256°; il ne peut être question de peser le sel anhydre; aussitôt formé, il se dissocie en perdant à la fois de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique. A 285°, commence le palier parfaitement horizontal correspondant à l'oxyde Co_3O_4.



Courbes de thermolyse des dérivés du cobalt:
Fig. 16. Molybdate purpuréocobaltique;
Fig. 17. Oxalate;
Fig. 18. Anthranilate;
Fig. 19. Bromo-5 anthranilate;
Fig. 20. Amino-3 naphtoate-2;
Fig. 21. α-Nitro β-naphtolate;
Fig. 22. α-nitroso β-naphtolate avec Co^{+3}

Q. PRÉCIPITATION EN ANTHRANILATE

Nous avons suivi, pour l'obtention de ce corps de formule $(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_2Co$, le mode opératoire de P. Wenger, C. Cimerman, A. Corbaz[24] qui recommandent de sécher le précipité à 120—130°. La courbe de thermolyse (Fig. 18) relative à cet anthranilate accuse la perte d'humidité jusqu'à 108°; alors, commence un palier rigoureusement horizontal (il n'y a même pas une perte de 1/10 mg sur 201.5 mg dans le cas de la courbe 18) qui s'étend jusqu'à 290°; les températures données par les auteurs nommés sont donc correctes. La destruction de la matière organique accuse un changement d'allure à 403°. Après 639°, commence le palier également bien horizontal relatif à l'oxyde salin Co_3O_4. En raison de la facilité de filtration et de lavage sur filtre fritté No 4, du bon palier de cet anthranilate, nous proposons de se servir du précipité pour le dosage automatique du cobalt.

R. PRÉCIPITATION EN BROMO-5 ANTHRANILATE

La précipitation se fait suivant les indications de Shennan[25]; le précipité rouge vif se filtre rapidement, n'adhère pas aux parois des vases et conduit à une courbe de thermolyse (Fig. 19) qui présente un palier bien horizontal s'étendant jusqu'à 194°; nous proposons aussi ce palier pour le dosage automatique du cobalt. La destruction de la partie organique de la molécule se fait avec changements brusques de direction à 315°, à 330° et à 826°. Le résidu est constitué, contre toute attente, à 946°, par l'oxyde CoO.

S. PRÉCIPITATION EN AMINO-3 NAPHTOATE-2

Le précipité de formule $[C_{10}H_6(NH_2)CO_2]_2$ Co, préparé suivant Shennan, Smith et Ward[26] est facile à filtrer sur creuset N°4; il n'adhère pas aux parois des vases. Son poids se maintient constant jusqu'à 176° comme l'indique la courbe de la Figure 20; les auteurs précédents avaient indiqué 130° pour le séchage. La pyrogénation de ce précipité conduit à un mélange de carbonate violet et d'oxyde noir Co_3O_4 au-dessus de 850°, résidu fort différent de celui de la pyrolyse de l'anthranilate correspondant.

T. PRÉCIPITATION AVEC L'α-NITRO β-NAPHTOL

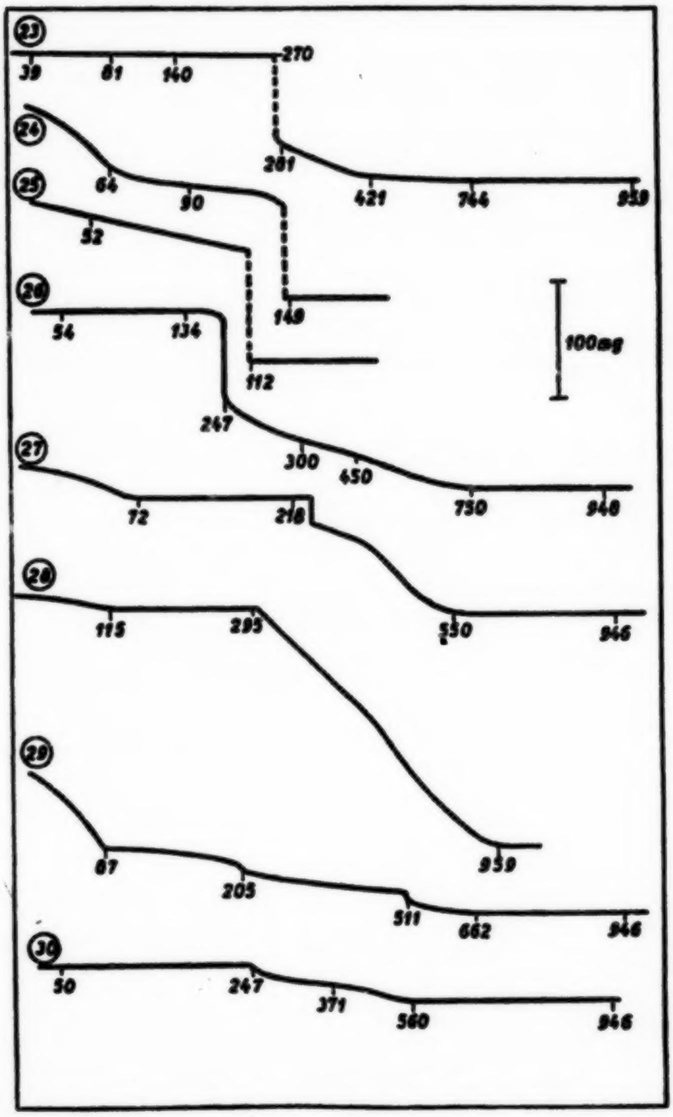
Le réactif utilisé présentait un point de fusion instantané de 105° et un point de fusion peu net à 103° avec décomposition. Des controverses se sont déjà élevées au sujet de cette méthode de dosage (27, 28, 29). La courbe enregistrée (Fig. 21) avec le produit de formule supposée $(C_{10}H_6O.NO_2)_3$ Co, est sans cesse décroissante depuis la température ordinaire jusqu'à 276° où se produit une explosion ayant pour effet de vider le creuset. Nous proposons d'écarter cette méthode de dosage.

Bibliographie p. 97.

U. PRÉCIPITATION AVEC L'α-NITROSO β-NAPHTOL

a. *Avec le cobalt bivalent.* Avec une solution neutre d'un sel de cobalt bivalent et sans prendre un grand excès de réactif, il se forme[30] le précipité de formule $[C_{10}H_6O(NO)]_2Co$, brun-rouge, que l'on ne peut peser tel quel; le palier qui lui correspond entre 147° et 254° n'est pas horizontal. La destruction a lieu brusquement à 254°, et, à 589°, on aboutit au palier horizontal correspondant à l'oxyde Co_3O_4.

b. *Avec le cobalt trivalent.* Le mode opératoire adopté est celui de MAYR ET FEIGL[27] (Voir aussi le livre de PRODINGER[38], page 100). L'enregistrement de la Figure 23 signale, après la perte des liquides de lavage, un palier sensiblement horizontal allant de 81° à 140°, s'accordant avec la formule $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$; on constate ensuite une brusque explosion à 270°; le carbone restant brûle jusqu'à 744° et le mélange d'oxydes de cobalt subit une oxydation lente conduisant à l'oxyde Co_3O_4 vers 960°. Le procédé avec le cobalt trivalent est plus précis que l'autre, sans toutefois présenter la rigueur, par exemple, de la méthode à l'anthranilate.



Courbes de thermolyse des dérivés du cobalt:
Fig. 23. α-nitroso β-naphtolate de Co+3
Fig. 24. Dinitrosorésorcinolate;
Fig. 25. Dinitroso-orcinolate;
Fig. 26. Complexe avec l'α-nitroso β-naphtylamine;
Fig. 27. Complexe avec la β-nitroso α-naphtylamine;
Fig. 28. Oxinate;
Fig. 29. Phénylthiohydantoate;
Fig. 30. Complexe avec la diphénylthiohydantoïne

V. PRÉCIPITATION AVEC LE DINITROSO-RÉSORCINOL

Avec le réactif préparé par nitrosation du résorcinol[20], nous avons obtenu le précipité de formule $(C_6H_3O_4N_2)_2Co$ dont la courbe de thermolyse (Fig. 24) est sans cesse décroissante. L'explosion se produit à 149° et vide le creuset. Nous proposons de rejeter cette méthode. D'après ORNDORFF ET NICHOLS [21], ce dérivé doit être séché à 105° pendant 2 à 3 heures dans le gaz carbonique. Nous n'avons pas encore la possibilité de faire fonctionner la thermobalance dans un gaz autre que l'air. Ces auteurs trouvent alors que le précipité se décompose à 160—161°. Pour les corps explosifs, la température de destruction dépend beaucoup de la vitesse d'échauffement.

W. PRÉCIPITATION AVEC LE DINITROSO-ORCINOL

Après avoir obtenu le réactif en nitrosant l'orcinol, nous avons préparé le dérivé de cobalt, répondant d'après GUHA-SIRCAR ET BHATTACHARJEE [22] à la formule $(C_7H_5O_4N_2)_2Co$; ces auteurs proposent de le sécher pendant deux à trois heures à 115°. L'expérience nous a prouvé que ce complexe même chauffé très lentement, explose aux environs de 112°. Jusqu'à cette température, l'enregistrement (Fig. 25) présente une droite rapidement inclinée. Comme le précipité est instable, même à froid, nous rejetons la méthode.

X. PRÉCIPITATION AVEC L'α-NITROSO β-NAPHTYLAMINE

Le précipité de formule $(C_{10}H_7ON_2)_2Co$ doit être séché à 110°, d'après GUHA-SIRCAR ET BHATTACHARJEE[22]. La courbe tracée (Fig. 26) avec ce corps indique un palier bien horizontal allant de 80° à 179° et correspondant à cette formule. Ce palier peut être utilisé pour le dosage automatique du cobalt; le réactif est facilement accessible. A 247°, la substance se détruit brusquement, puis, le charbon brûle lentement jusqu'à 750°, température à laquelle commence le palier bien horizontal correspondant à l'oxyde CoO. La courbe se relève à partir de 920°, ce dernier oxyde passant sans doute superficiellement à l'état d'oxyde salin Co_3O_4.

Y. PRÉCIPITATION AVEC LA β-NITROSO α-NAPHTYLAMINE

Suivant le mode opératoire des mêmes auteurs[22], mais, en prenant l'isomère du corps précédent, nous avons obtenu un précipité rouge cerise, plus stable, filtrant bien et donnant la courbe de la Figure 27. Celle-ci présente un palier horizontal allant de 72° à 218°. Vers 250°, se manifeste une décomposition brusque, puis, au-dessus de 609°, on est en présence de l'oxyde Co_3O_4. Cette méthode se prête aisément au dosage automatique du cobalt; malheureusement, le réactif est difficile à préparer.

Bibliographie p. 97.

Z. PRÉCIPITATION AVEC L'HYDROXY-8 QUINOLÉINE

La méthode de BERG[33] reprise par TSINBERG[34] conduit à un précipité de formule $(C_9H_6ON)_2Co$ qui perd (Fig. 28) l'eau et l'alcool de lavage jusqu'à 115° (à 100°, le palier n'est atteint qu'à 1 mg près). L'oxinate relativement robuste est stable jusqu'à 295°; le palier correspondant convient pour le dosage automatique du cobalt. La destruction de l'oxine donne lieu à la courbe habituelle qui s'écarte peu d'une ligne droite. A 960°, l'oxyde salin de cobalt est encore mélangé de produits charbonneux.

AA. PRÉCIPITATION AVEC L'ACIDE PHÉNYLTHIOHYDANTOÏQUE

Le mode opératoire suivi est celui de WILLARD ET HALL[35]. La courbe de la Figure 29 indique la perte d'eau de lavage jusqu'à 87°; à cette température, nous sommes en présence du sel complexe de formule $[C_6H_5\text{-}N{=}C(NH_2)\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO_2]_2Co$ qui n'est stable que dans l'intervalle de 2 à 3 degrés; il se détruit en présentant deux points singuliers à 205° et à 511°. Il est tout à fait remarquable que le résidu formé au-dessus de cette température soit l'oxyde Co_2O_3 dont le palier se maintient horizontalement, au moins, jusqu'à 946°. Il faut envisager ce procédé comme une méthode de séparation.

AB. PRÉCIPITATION AVEC LA DIPHÉNYLTHIOHYDANTOÏNE

Le précipité bleu de formule $[\overline{NH\text{-}C(C_6H_5)_2\text{-}CO\text{-}N{=}C}S]_2Co.2H_2O$ formé suivant la technique de GARRIDO[36] gagne lentement du poids (10 mg sur 170 mg) jusqu'à 247°, température à laquelle il se décompose assez vite et l'on arrive à 560° au palier horizontal de l'oxyde Co_2O_3 (comme dans le cas précédent) (Fig. 30). La méthode paraît assez intéressante, mais, ne donne cependant pas une grande précision.

REMERCIEMENTS

Nous avons été fortement aidés dans cette étude par MM. l'abbé J. LAMURE (Institut catholique, Paris), N. STRAFFORD (Manchester), P. CHABRIER (Maître de Recherches, Paris), A. K. MAJUMDAR (Calcutta) et par Mlle JACQUELINE SADET (Paris) qui ont eu la grande obligeance de consacrer une partie de leur temps à la synthèse particulièrement délicate de réactifs introuvables dans le commerce. Nous les en remercions chaleureusement.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD les courbes de pyrolyse des précipités servant à doser le cobalt par gravimétrie. Ils rejettent un certain nombre de méthodes qui donnent de mauvais résultats, en préconisent une douzaine d'autres pour effectuer le dosage automatique, en particulier l'excellente technique à l'anthranilate de WENGER et coll. On trouvera aussi des remarques sur les zones de stabilité des différents oxydes, une étude critique sur le molybdate purpuréocobaltique, une discussion sur la stabilité du sulfate (forme classique usuelle de dosage) et la différenciation des précipités donnés par l'α-nitroso β-naphtol sur le cobalt bi- et trivalent.

Bibliographie p. 97.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Les réactifs marqués * sont ceux que nous retenons pour le dosage automatique du cobalt.

Réactif précipitant Precipitating reagent Fällungsmittel	Forme de pesée Form in which weighed Bestimmung als	Limites de température Temperature limits Temperaturgrenzen (°C)
Electrolyse	Co	<190°
Potasse (ou soude)	Co_3O_4	>900°
*Oxyde jaune de mercure	Co_3O_4	>475°
Persulfate de potassium	Co_3O_4	371-950°
Hypochlorite de sodium	Co_3O_4	>700°
Alumine	$(AlO_2)_2Co$	500-890°
Sulfure d'ammonium	SO_4Co	700-820°
Acide sulfurique	SO_4Co	600-812°
Phosphate diammonique	$P_2O_7Co_2$	>580°
*Nitrite de potassium	$[Co(NO_2)_6]K_3$	43-160°
*Cyanure de potassium	$[Co(CN)_6]Ag_3$	98-252°
*Thiocyanate + Hydrazine	$[Co(SCN)_2(N_2H_4)_2]$	<79°
Thiocyanate + Pyridine	$[Co(SCN)_2(C_5H_5N)]$	<45°
*Thiocyanate de mercure	$[Hg(SCN)_4]Co$	50-200°
Mercuriiodure de potassium	$(HgI_3)_2\ [Co(NH_3)_6]$	<35°
Molybdate	aucune	aucune
Oxalate de potassium	Co_3O_4	>288°
*Anthranilate de sodium	$(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_2Co$	108-290°
Anthranilate de sodium	Co_3O_4	>639°
*Acide bromo-5 anthranilique	$[NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2]_2Co$	<194°
*Amino-3 naphtoate	$[C_{10}H_6(NH_2)\text{-}CO_2]_2Co$	<176°
α-Nitro β-naphtol	aucune	aucune
α-Nitroso β-naphtol (Co^{+2})	Co_3O_4	>589°
id. (Co^{+3})	$[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$	81-140°
Dinitroso résorcinol	aucune	aucune
Dinitroso orcinol	aucune	aucune
*α-Nitroso β-naphtylamine	$(C_{10}H_7ON_2)_3Co$	80-179°
*β-Nitroso α-naphtylamine	id.	72-218°
*Hydroxy-8 quinoléine	$(C_9H_6ON)_2Co$	115-295°
Acide phénylthiohydantoïque	Co_2O_3	511-946°
Diphénylthiohydantoïne	Co_2O_3	> 560°

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the authors have traced the pyrolysis curves used for the gravimetric determination of cobalt. A number of methods giving bad results have been rejected, and twelve methods are recommended for the automatic determination, in particular, the excellent anthranilate method of WENGER *et al.* Some remarks are made on the limits of stability of the various oxides. A critical investigation of purpureo-cobaltic molybdate has been carried out. Moreover, a discussion on the stability of the sulphate (the classical method of determination) and on the difference between the precipitates formed by α-nitroso β-naphthol with bivalent and trivalent cobalt is also given.

Bibliographie p. 97.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** die Pyrolyse-Kurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung des Kobalts dienen. Sie verwerfen eine Anzahl von Methoden, die schlechte Resultate geben und empfehlen etwa ein Dutzend anderer Methoden zur automatischen Bestimmung, insbesondere die ausgezeichnete Anthranilatmethode von **Wenger** und Mitarbeitern. Man findet weiter in der vorliegenden Arbeit einige Bemerkungen über die Stabilitätsgrenzen der verschiedenen Oxyde, eine kritische Untersuchung des Purpureokobalt(III) Molybdates, eine Erörterung über die Stabilität des Sulfates (klassische Bestimmungsmethode) und die Unterscheidung der Niederschläge, welche α-Nitroso β-naphthol mit zwei- und dreiwertigem Kobalt gibt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. L. Davies, *J. Chem. Soc.*, 28 (1875) 311; *Z. anal. Chem.* 14 (1875) 343.
[2] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 3 (1864) 390.
[3] P. Rây et M. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, 3 (1926) 1186.
[4] S. A. Voznesenki, *C. A.*, 34 (1940) 4057.
[5] A. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 415.
[6] L. A. Congdon et T. H. Chen, *Chem. News*, 128 (1924) 132.
[7] F. Gauhe, *Z. anal. Chem.*, 4 (1863) 55.
[8] C. Zimmermann, *Ann.*, 232 (1886) 335.
[9] L. Dede, *Chem. Ztg.*, 35 (1911) 1077.
[10] G. F. Hüttig et R. Kassler, *Z. anorg. Chem.*, 184 (1929) 279.
[11] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 4 (1865) 426 et 7 (1868) 259.
[12] Salvetat, *Compt. rend.*, 59 (1864) 292.
[13] R. Fresenius, *Quant. Analyse*, 6è Edition. Tome 1, page 264.
[14] H. D. Dakin, *Z. anal. Chem.*, 39 (1900) 789.
[15] R. Strebinger et J. Pollak., *Mikrochem.*, 4 (1926) 16.
[16] B. Brauner, *Z. anal. Chem.*, 16 (1877) 195.
[17] K. A. Nenadkevich et V. S. Saltykova, *Zhur. Anal. Khim.*, No 2. (1946) 123; *C. A.* 41 (1947) 662; V. S. Saltykova, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, 49 (1945) 34; *C. A.*, 40 (1946) 3998.
[18] P. B. Sarkar et B. K. Datta-Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, 7 (1930) 251.
[19] G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 97.
[20] J. Lamure, *Bull. Soc. Chim.*, (1946) 661.
[21] A. Taurins, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 357.
[22] A. Carnot, *Compt. rend.*, 108 (1889) 741 et 109 (1889) 109; *Ann. chim. anal.* 22 (1917) 121; *Bull. soc. chim.*, 21 (1917) 211.
[23] A. Classen, *Ber.*, 10 (1877) 1315.
[24] P. E. Wenger, C. Cimerman et A. Corbaz, *Mikrochim. Acta*, 2 (1938) 314.
[25] R. J. Shennan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 164.
[26] R. J. Shennan et J. H. F. Smith, A. M. Ward, *Analyst*, 61 (1936) 395.
[27] C. Mayr et F. Feigl, *Z. anal. Chem.*, 90 (1932) 15.
[28] C. Mayr, *Z. anal. Chem.*, 98 (1934) 402.
[29] C. Mayr et W. Prodinger, *Z. anal. Chem.*, 117 (1937) 334.
[30] M. Ilinski et G. von Knorre, *Ber.*, 18 (1885) 702.
[31] W. R. Orndorff et M. L. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 1439.
[32] S. S. Guha-Sircar et S. C. Bhattacharjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 155 et 161; *C. A.*, 35 (1941) 7869.
[33] R. Berg, *J. prakt. Chem.*, 115 (1927) 178.
[34] S. L. Tsinberg, *Zavodskaya Lab.*, 6 (1937) 1009; *C. A.* 32 (1938) 450.
[35] H. H. Willard et D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2219.
[36] J. Garrido, *Anales fis. y quim. (Madrid)*, 43 (1947) 1195.
[37] D. C. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, 15 (1938) 473.
[38] W. Prodinger, *Organic Reagents used in Quantitative Inorganic Analysis*, Elsevier, NewYork, 1940.

Reçu le 6 mai 1950

THE USE OF BENZIDINE DIHYDROCHLORIDE FOR SULFATE DETERMINATIONS

I. COMPLETENESS OF THE REACTION*

by

ROBERT B. FISCHER** AND ROBERT S. SPRAGUE***

Indiana University, Bloomington, Ind. and University of Illinois, Urbana, Ill. (U.S.A.

Benzidine is a weak base which is very sparingly soluble in water. However, benzidine dihydrochloride is sufficiently soluble in water to form a reagent useful for the precipitation of sulfate in accordance with the equation:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2.2HCl + SO_4^{-2} \rightarrow C_{12}H_8(NH_2)_2.H_2SO_4 + 2\ Cl^-.$$

This precipitation reaction has been applied in several distinct ways to the quantitative determination of sulfate. The precipitate can be filtered, washed and weighed in a straightforward gravimetric procedure, or the determination can be concluded by titration. In the MULLER method[1], a neutral sulfate is treated with a solution of benzidine dihydrochloride of known acidity and the precipitate removed by filtration; the filtrate is then titrated with standard alkali and the amount of sulfate calculated from the loss of acidity. In the RASCHIG method[2], the filtrate from the benzidine sulfate precipitation is titrated with standard sodium chloride solution at fifty degrees Centigrade. In the RAIZISS-DUBIN method[3], the benzidine sulfate precipitate is oxidized quantitatively with standard permanganate solution. It must be emphasized that in each method, whether gravimetric or volumetric, the main precipitation reaction must be quantitative if the results are to be valid.

Various investigators have found that determinations of sulfate using benzidine dihydrochloride as a precipitating agent yield results that are ***accurate only if the precipitation is made from*** a solution with the pH carefully adjusted within the region 2.5 to 3.0 and in the absence of more than very low concentrations of chloride ion, acetate ion, and a number of other foreign ions. The inaccurate results are commonly attributed to an increasing solubility of benzidine sulfate in the presence of foreign ions[4, 5, 6]. It is the purpose of the present study to employ electron microscopy in ascertaining the reason for incomplete precipitation. The following report will present a procedure for the direct conductometric titration of sulfate with standard benzidine dihydrochloride solution.

---

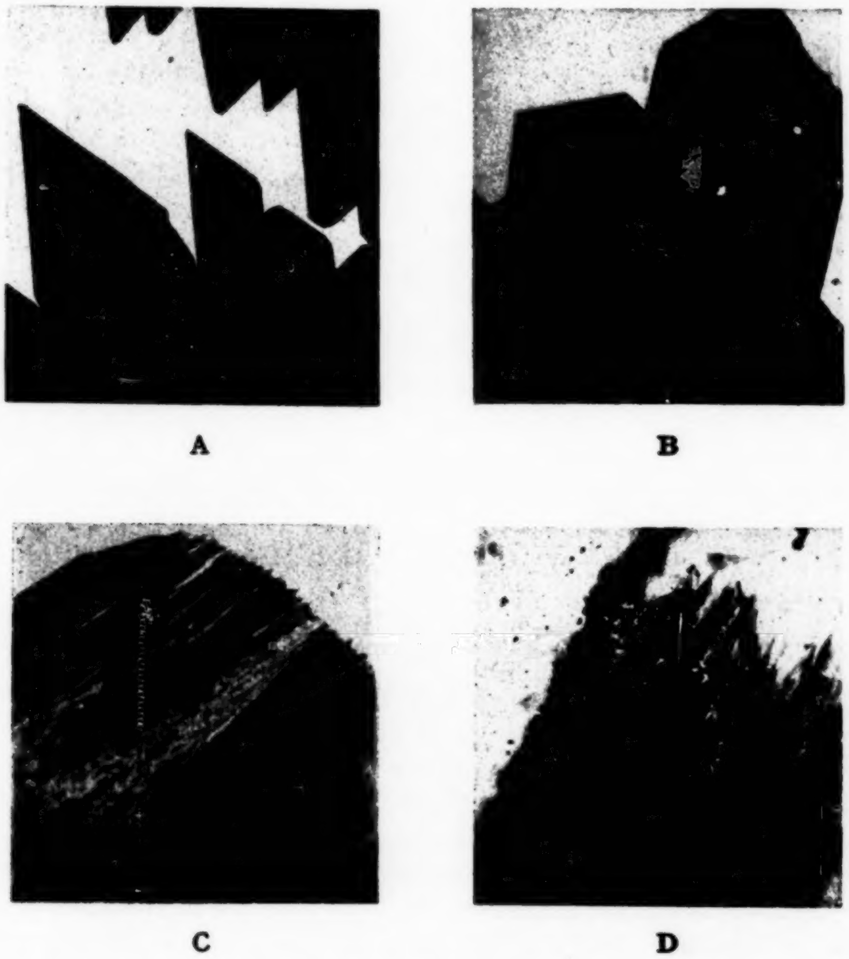
* Contribution No. 507 from the Chemistry Department of Indiana University

** Present address: Indiana University, Bloomington, Indiana

*** Present address: Harvard University, Cambridge, Massachusetts

EXPERIMENTAL

Benzidine sulfate crystals were precipitated in the presence of known concentrations of various foreign ions and in media of various pH values. It was found necessary to rid the precipitate-suspension of dissolved material, which would otherwise precipitate during the process of drying the specimen for electron microscope observation. This was accomplished by dialysis as a part of the mounting procedure as follows: three drops of a one-percent solution of Parlodion (Mallinckrodt Chemical Works) in amyl acetate were placed on the surface of distilled water in a six inch diameter glass dish; the amyl acetate was allowed to evaporate, leaving a thin film of Parlodion on the water surface; a drop of the precipitate suspension was placed on the floating film; ten minutes were allowed for the diffusion of ionic



Benzidine Sulfate Crystals Formed in the Presence of (A) 0.002 *M*, (B) 0.02 *M*, (C) 0.2 *M*, (D) 2.0 *M* Chloride Ion.

References p. 101.

material trough the film, chiefly away from the drop because of the relative volumes of the drop and of the water below; the drop was partially dried by touching lens paper to the edge of it; a standard 200-mesh mounting grid was placed on the material; the grid and the adhering Parlodion film and benzidine sulfate particles were removed from the water surface and placed in a type B RCA electron microscope for evacuation and observation.

A set of specimens was prepared by varying the concentration at the time of precipitation of each of a number of foreign ions. The chloride set is typical and is illustrated by the accompanying micrographs. The pH was 2.9 and the sulfate ion concentration 0.01 molar throughout this series. These micrographs show the edges of the crystals rather than overall views of the large crystals, so that any differences in the relatively fine structure will be apparent.

DISCUSSION

The effect of chloride ion upon the appearance of the crystals of benzidine sulfate is clearly revealed to be a decrease in the perfection of the crystals, with the crystals becoming less perfect as the chloride ion concentration is increased. An increase in chloride ion concentration at the time of precipitation makes the crystals appear as slender threads, even though retaining the same general shape, while further increase in chloride ion concentration even causes a loss of that outer form.

If the presence of chloride ion were merely to increase the solubility of the benzidine sulfate as has been supposed heretofore, the crystals should be made more perfect rather than less perfect by the presence of the high chloride ion concentration[7]. In terms of the well-established Von Weimarn concepts, an increase in solubility should decrease the Q/S ratio, thereby decreasing the rate of precipitation and correspondingly increasing the degree of perfection of the crystals. In view of the micrographs here reported, the effect of excess foreign ion can not be a simple case of increasing the solubility of benzidine sulfate by a straight-forward diverse ion effect.

It may now be suggested that the reason for the observed imperfect crystal development might be based upon a very tight surface adsorption of foreign ion by the crystal nuclei as they are formed. If this adsorption of foreign ion were very tenacious, it is conceivable that these adsorbed ions could here be replaced only difficultly by the proper ions for proper crystal growth and development.

This suggested tight adsorption in the specific case of chloride ion is not unreasonable in view of the relatively slight solubility of benzidine dihydrochloride. This latter substance is only several times more soluble than is benzidine sulfate, the exact extent depending upon conditions[5]. The Paneth-Fajans-Hahn law of adsorption states that, other things being equal, the primary ion adsorption layer will consist of that ion in solution which can form the least soluble compound with one of the lattice ions. This law generally means that whichever lattice ion is present in solution will be preferentially adsorbed and so will be right there on the crystal surface for further growth as part of the crystal. In the case of benzidine

References p. 101.

sulfate forming with excess sulfate ion available for adsorption, it would be preferred several-fold on the basis of the PANETH-FAJANS-HAHN law alone. However, if the concentration ratio of chloride ion to sulfate ion exceeds the solubility ratio of benzidine sulfate to benzidine dihydrochloride, the PANETH-FAJANS-HAHN law is superseded by the concentration effect and chloride ion would be preferentially adsorbed. Primary adsorption of the foreign ion, chloride ion, could conceivably prevent the proper growth of benzidine sulfate crystals. In the cases of other foreign ions at the time of precipitation, similar considerations could well apply.

SUMMARY

It has been shown by electron micrographs that the incomplete precipitation of benzidine sulfate in the presence of foreign ions is due, in part at least, to the prevention of proper crystal formation and growth. The diverse ion effect upon solubility may also play some role in previously reported studies. A possible explanation of the observed phenomena has been suggested upon the basis of adsorption effects and the PANETH-FAJANS-HAHN law.

RÉSUMÉ

Il a été établi, à l'aide de microscopies électroniques, que la précipitation incomplète de sulfate de benzidine, en présence d'ions étrangers, est due, au moins en partie, à l'empêchement de la formation et de la croissance correctes des cristaux. L'effet des divers ions sur la solubilité a été cité dans des études antérieures, comme ayant un certain rôle. Une explication plausible du phénomène observé est suggérée en se basant sur les effets de l'adsorption et la loi de PANETH- FAJANS- HAHN.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde mittels Elektronmikrographie gezeigt, dass die unvollständige Fällung von Benzidinsulfat in Gegenwart fremder Ionen, wenigstens zum Teil, darauf beruht, dass die Bildung und das Wachstum der Krystalle verhindert werden. Auch die Wirkung von anderen Ionen auf die Löslichkeit dürfte in früheren Untersuchungen von Einfluss gewesen sein. Auf Grund von Adsorptionswirkungen und unter Berücksichtigung des Gesetzes von PANETH-FAJANS-HAHN wird eine Erklärung für die beobachteten Wirkungen gegeben.

REFERENCES

[1] MULLER AND DURKES, *Z. anal. Chem.*, 42 (1903) 477.
[2] RASCHIG, *Z. angew. Chem.*, 19 (1906) 331.
[3] RAIZISS AND DUBIN, *J. Biol. Chem.*, 18 (1914) 297.
[4] OWEN, *Biochem. J.*, 30 (1936) 352.
[5] MELDRUM AND NEWLIN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1 (1929) 231.
[6] WELCHER, *Organic Analytical Reagents*, Vol. 2, 298-307, D. van Nostrand Co., New York (1947).
[7] SMITH, *Analytical Processes, A Physico-Chemical Interpretation*, Chapters III and VIII, Edward Arnold Co., London (1940).

Received July 13th, 1950

THE USE OF BENZIDINE DIHYDROCHLORIDE FOR SULFATE DETERMINATIONS

II. A DIRECT CONDUCTOMETRIC TITRATION METHOD*

by

ROBERT B. FISCHER AND WEI KUAN CHEN

Indiana University, Bloomington, Indiana (U.S.A.)

In Part I of this report[1] the published gravimetric and volumetric methods of employing benzidine dihydrochloride for sulfate determinations were briefly summarized, and the mechanism of the precipitation reaction was briefly discussed with particular reference to the role played by foreign ions at the time of precipitation. The purpose of this part of the report is to present a procedure for the quantitative determination of small amounts of sulfate ion by direct conductometric titration with a standard solution of benzidine dihydrochloride. The relative accuracy within reasonably wide ranges of conditions is comparable to that normally to be expected in conductometric titrations.

EXPERIMENTAL

Conductance measurements were made with an Industrial Instruments Company Model RC-IB bridge. The titration cell was constructed in a 250 - ml Erlenmeyer flask; the platinized platinum electrodes were each one centimeter square and were placed five centimeters apart. The cell was used in a thermostat at 25.000 ± 0.05°C, and mechanical stirring was employed. A standard solution of benzidine dihydrochloride was prepared after purification of the anhydrous reagent by recrystallization. An initial volume of 100 ml was used for each titration, and the concentration of the standard solution was, in most cases, such that the total volume was increased by less than seven percent in reaching the equivalence point. As indicated in the Discussion, each conductance reading was recorded only after it became constant; this generally meant a delay of six to eight minutes for each reading prior to the equivalence point and one minute after that point. A Beckman pH meter was employed for all measurements of pH. Results of typical titrations are tabulated in Tables I and II. In general, the two straight-line portions of each titration chart were at an angle of about 120° or 140° to each other.

DISCUSSION

Choice of solvent medium

Titration in an aqueous medium was not nearly as satisfactory as was titration in a 30% alcohol in water mixture. The accuracy was approximately as good, and the end-point on the titration chart was just about as distinct in water as in the mixed solvent. However, in the water medium an unreasonably long time, about 25 minutes, was required after each addition of titrant before the conductance reached a steady value. The rate of precipitation must have been the factor limiting the speed of attaining equilibrium, as the larger VON WEIMARN Q/S ratio in the mixed solvent would result in a faster rate of precipitation. An alcohol content greater than 30% led to the formation of a finely colloidal precipitate and erratic results. In the 30% alcohol in water mixture, a complete titration required about one-half hour.

---

* Contribution No. 508 from the Chemistry Department of Indiana University

References p. 105.

pH *at time of precipitation*

It was found by OWEN[2] that the apparent completeness of precipitation of benzidine sulfate depends upon the pH of the solution and that the apparent solubility is a minimum at a pH of 2.8 ± 0.2. From the results listed in Table I, it may be concluded that the results are of approximately equal accuracy throughout the range of about 3 to 7. At a pH of 2.2, the results are seen to be a bit inferior, while the titration graphs revealed only indistinct end-points in more distinctly acid media. In the 30% alcohol in water medium, the solubility of benzidine sulfate is less than in water, and the precipitation need not be quite so quantitative in conductometric work as in the more usual gravimetric and volumetric methods.

TABLE I

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF SULFATE

mg S taken	mg S found	pH	% error
1.600	1.584	7.0	-1.00
8.000	7.934	7.0	-0.82
40.000	39.62	7.0	-0.95
1.600	1.582	4.8	-1.12
8.000	7.946	4.8	-0.70
40.000	39.50	4.8	-1.25
1.600	1.584	3.9	-1.00
8.000	7.971	3.9	-0.36
40.000	39.65	3.9	-0.87
1.600	1.574	2.2	-1.63
8.000	7.823	2.2	-2.21
40.000	39.01	2.2	-2.47

(each titration in 30% alcohol in water solution)

Optimum sulfate ion concentration at start of titration

Three sets of sulfate solutions were titrated, with the quantity of sulfate corresponding to 1.6, 8.0 and 40 mg S in the respective sets. Since the initial volume in each solution was about 100 ml, these correspond to sulfate ion concentrations of 0.001 *N*, 0.005 *N* and 0.025 *N*, respectively. The results, Table I, are best with the 0.005 *N* solutions, although this factor is not at all critical.

The range of concentrations tested with satisfactory results corresponds to the range of concentrations for which determinations are required in a number of practical instances.

Filtration of precipitate during titration

Experiments were conducted to determine the effect upon the conductance measurements of the precipitated benzidine sulfate. The finely divided precipitate does contribute something to the measured conductance, since the conductance is decreased slightly by removal of the precipitate prior to each reading. The angle between the two portions of the titration chart is just about as sharp, whether the precipitate is present or not. It was concluded that nothing is to be gained by such removal of precipitate. In reality, the fact that no filtration is required is a distinct advantage of the conductometric method over other methods using benzidine dihydrochloride.

Effect of foreign ions

A titration of sulfate in the presence of phosphate in the weight ratio of about 3 phosphate to 1 sulfur resulted in a relative error of 14.5%. Thus it may be concluded that phosphate ion interferes in the procedure if present in appreciable amount, probably because of an actual precipitation of benzidine phosphate. It was found that the phosphate error was eliminated when the phosphate was removed as magnesium ammonium phosphate.

As has been noted elsewhere[1], chloride ion interferes in the more usual gravimetric and volumetric procedures. The data of Table II indicate that, in the conductometric method, the relative error is less than 1% if the Cl/S weight ratio is 1.5, while it increases only to about 4% with a Cl/S weight ratio as high as 120.

TABLE II

DETERMINATION OF SULFATE IN PRESENCE OF CHLORIDE ION

mg S taken	mg Cl present	Cl/S ratio	mg S found	% error
8.00	0	0	7.96	-0.50
8.00	12	1.5	7.91	-1.12
8.00	61	7.6	7.87	-1.62
8.00	243	30.4	7.83	-2.12
8.00	972	121.5	7.66	-4.25

(Each result listed is an average of two, one at pH 7 and one at pH 4, with no significant difference between the two results; each titration in 30% alcohol in water solution.)

References p. 105.

SUMMARY

Sulfate in small quantities may be determined by direct conductometric titration with standard benzidine dihydrochloride solution within a maximum error of less than one percent. Optimum conditions have been determined for the procedure.

RÉSUMÉ

De petites quantités de sulfate peuvent être déterminées par titration conductométrique directe au moyen d'une solution standard de chlorhydrate de benzidine avec une erreur de moins de 1 %. Les conditions optima de la méthode ont été déterminées.

ZUSAMMENFASSUNG

Kleine Mengen von Sulfat können mittelst direkter Leitfähigkeitstitration mit Benzidindichlorid bestimmt werden. Der maximale Fehler ist weniger als 1%. Optimale Bedingungen für das Verfahren wurden ermittelt.

REFERENCES

[1] R. B. Fischer and R. S. Sprague, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 98 (see also references listed there).

[2] Owen, *Biochem. J.*, 30, (1936) 352.

Received July 13th, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

III. NEW ELECTROLYTIC METHOD FOR DETERMINING SILVER AND SEPARATING SILVER FROM COPPER

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

Previously published methods for the electrolytic determination of silver are not entirely satisfactory. The cyanide procedure gives good results for the determination of silver alone, but is not satisfactory as a separation of silver from copper unless a rather low current density is used[5]. Also, lead and bismuth will co-deposit with the silver. The use of a nitric acid medium for the deposition of silver is not satisfactory for the determination of more than 0.05 to 0.1 gram of silver on account of the difficulty of obtaining adherent deposits[6, 11]. Copper and bismuth interfere in the deposition of silver from nitric acid solutions unless the cathode potential, or the voltage between the electrodes is controlled[3, 4, 7, 14]. Also, there is some danger of silver depositing on the anode as the oxide[7, 11]. If a mercury coated platinum electrode is used instead of a regular platinum cathode, better results can be obtained in the deposition of large amounts of silver from nitric acid solutions[11]. However, the drying of the silver amalgam without any loss of the mercury is not an easy matter[12]. The ammonium acetate - nitric acid procedure for silver gives good results for silver alone, but copper and bismuth interfere, unless the cathode potential or the voltage between the electrodes is controlled[13, 15]. The use of an ammoniacal medium is satisfactory for determining silver alone but requires cathode potential control to separate silver from copper and other elements[12, 13, 15]. The use of an ammoniacal medium containing hydrogen peroxide is satisfactory for the determination of silver or the separation of silver from copper, but lead, nickel, and bismuth interfere[8].

In this paper a new electrolytic method for determining silver and separating silver from copper is proposed which has none of the disadvantages listed above. A nitric acid-sodium nitrite medium is used in this method. The deposits obtained are bright and adherent, even with large amounts of silver, and neither the amperage nor the voltage is critical. The presence of the nitrite prevents the formation of silver oxide at the anode. Bismuth, lead, nickel, cobalt, cadmium, zinc, iron, chromium, manganese, and aluminum do not interfere. After the determination of the silver, the electrolyte can be boiled down to destroy the nitrite and the copper deposited.

References p. 108.

EXPERIMENTAL

Various amounts of pure silver metal and pure copper metal were dissolved in 300 ml electrolytic beakers with 20 ml of nitric acid (1 to 1) by warming on the hot plate. The solutions were diluted to 190 ml and 6 grams of sodium nitrite added. The solutions were electrolyzed for 1 hour with stirring at 2 amperes per sq. dm, using platinum gauze cathodes and platinum spiral anodes. The cathodes were immersed in water and in alcohol, dried at 110°C for 3 minutes, cooled and weighed. The increase in weight was metallic silver. The residual electrolytes were boiled down to about 90 ml to destroy the nitrite, cooled to room temperature and diluted to 190 ml with water. One drop of 0.1 *N* hydrochloric acid[1] was added, and the copper electrolyzed for 1 hour with stirring at 2 amperes per sq. dm. The results obtained for silver and copper are showed in Table I. The method showed good accuracy and precision.

A study of the possible interfering elements showed that mercury, arsenic, selenium and tellurium partially plated with the silver. Tin and antimony interfered with the method by forming insoluble precipitates in the nitric acid-sodium nitrite solution. Lead, nickel, cobalt, cadmium, zinc, iron, chromium, manganese, and aluminum did not interfere. Bismuth did not interfere with the determination of the silver, but did interfere with the determination of the copper.

TABLE I

RESULTS FOR SILVER AND COPPER

Sample	Silver Present g	Copper Present g	Silver Found g	Copper Found g
1	0.5000	0.0000	0.4996	—
2	0.5000	0.0000	0.4998	—
3	0.5000	0.1000	0.4996	0.0998
4	0.5000	0.1000	0.5001	0.0997
5	0.5000	0.5000	0.5002	0.4996
6	0.5000	0.5000	0.4998	0.4997
7	0.0000	0.5000	0.0002	0.4999
8	0.0000	0.5000	0.0000	0.5001
9	0.1000	0.5000	0.0997	0.4996
10	0.1000	0.5000	0.1001	0.4997
11	0.1000	0.1000	0.0997	0.1002
12	0.1000	0.1000	0.0997	0.0998

DISCUSSION

The author has no clear-cut explanation of how the method works. However, the fact that both silver[9] and copper[10] form complex nitrites probably has much to do with the mechanics of the procedure. Certainly the presence of the complex silver nitrite would explain why the deposits of silver were bright and adherent, since it has been well established[8] that excellent deposits can generally be obtained from solutions of complex ions.

SUMMARY

A new electrolytic method is proposed for determining silver and separating silver from copper. A nitric acid-sodium nitrite medium is used. The deposits are bright and adherent, large and small amounts of silver may be accurately determined, and neither the amperage nor the voltage is critical.

RÉSUMÉ

L'auteur propose une nouvelle méthode électrolytique pour le dosage de l'argent et sa séparation d'avec le cuivre. On utilise comme milieu un mélange d'acide nitrique et de nitrite de sodium. Les dépôts obtenus sont brillants et adhérents. Ce procédé permet de doser avec précision de fortes et de faibles teneurs en argent.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue elektrolytische Methode zur Bestimmung des Silbers und seiner Trennung vom Kupfer wird vorgeschlagen. Man arbeitet in einer Mischung von salpetriger Säure und Natriumnitrit. Das Silber scheidet sich in glänzender, gut haftender Form ab. Mit dieser Methode können grosse und kleine Silbermengen genau bestimmt werden.

REFERENCES

[1] American Society for Testing Materials, *A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis*, p. 185, Philadelphia, Pa. 1946.
[2] A. Classen, *Quantitative Analysis by Electrolysis*, p. 84, New York, John Wiley and Sons, 1913.
[3] *Ibid.*, p. 125.
[4] *Ibid.*, p. 191.
[5] *Ibid.*, p. 192.
[6] H. Diehl, *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potential Control*, p. 32, Columbus, Ohio, G. Frederick Smith Chemical Co., 1948.
[7] F. W. Kuster and H. Steinwehr, *Z. Elektrochem.*, 4 (1898) 451.
[8] W. L. Miller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 431.
[9] O. C. Prescott and A. B. Johnson, *Qualitative Chemical Analysis*, p. 178, New York, D. Von Nostrand Co., 1933.
[10] *Ibid.*, p. 256.
[11] H. J. S. Sand, *Electrochemistry and Electrochemical Analysis*, Vol. II, p. 54, London, Blackie and Son, 1940.
[12] *Ibid.*, p. 55.
[13] *Ibid.*, p. 56.
[14] *Ibid.*, p. 86.
[15] *Ibid.*, p. 87.

Received July 22nd, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

IV. ELECTROLYTIC DETERMINATION OF SELENIUM AND TELLURIUM AND THE SEPARATION OF COPPER FROM SELENIUM AND TELLURIUM

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

The methods that have been proposed for the electrolytic determination of selenium and tellurium and for the separation of copper from selenium and tellurium are not entirely satisfactory. All the published procedures for these determinations are slow methods and require careful control of the amperage and voltage or both. If the prescribed voltage or amperage are exceeded the selenium or tellurium may precipitate in the solution, inadherent deposits may be obtained, or in the case of the separation of copper from selenium and tellurium an unsatisfactory separation may result.

No method for the quantitative deposition of selenium as metallic selenium is known. MÜLLER[11] described an electrolytic procedure for determining selenium in which the selenium is deposited as copper selenide from a 2 N sulfuric acid solution at 750—970 milliamperes and 2 volts. JILEK AND LUKAS[9] described a procedure for determining selenium in which the selenium is deposited as copper or bismuth selenide from a nitric acid-sodium tartrate solution at 0.12 ampere and 2 to 2.2 volts. In the methods of MÜLLER[11] and of JILEK AND LUKAS[9] it is necessary that the selenium be in the quadrivalent state.

PELLINI[13, 17] proposed that tellurium be determined by depositing the metal from an ammonium tartrate solution at 0.12 to 0.09 ampere per sq. dm and 1.8 to 1.2 volts. GALLO[4, 5, 17] recommended depositing the tellurium from a sulfuric acid-sodium pyrophosphate medium at 0.025 ampere per sq. dm and 1.8 to 2 volts. MÜLLER[11] recommended depositing tellurium from a 2 N sulfuric acid solution at a cathode potential of 0.090 to 0.100 volts (against saturated calomel electrode). As in the case with selenium it is necessary that the tellurium be in the quadrivalent state if it is to be determined by electrodeposition.

For the electrolytic separation of copper from selenium and tellurium it is essential, as has been pointed out by NEWTON AND FURMAN[12] that the selenium and tellurium be in the sexivalent state. SMITH[18] separated copper from sexivalent selenium (selenate) by use of a cyanide medium at 0.2 ampere per sq. dm and 4 volts. SMITH[19] also recommended the use of a nitric acid solution (1 ml of nitric acid per 150 ml) at 0.05 to 0.08 ampere per sq. dm and 2 to 2.5 volts, or the use of a sulfuric acid solution (1 ml of sulfuric acid per 150 ml) at 0.05 to 0.10 ampere per sq. dm and 2.25 volts. For the separation of copper from tellurium **WALLACE**[19] used a nitric acid medium (0.5 ml of nitric acid per 150 ml) at 0.10 ampere per sq. dm and 2.06 volts. **SMITH**[22, 21] separated copper from tellurium by the use of a sulfuric acid medium (1 ml of sulfuric acid per 150 ml) at 0.05 to 0.10 ampere and 2 to 2.25 volts. **NEWTON AND FURMAN**[12] separated copper from selenium and tellurium by the use of a nitric-sulfuric acid medium or a nitric-sulfuric-hydrofluoric acid medium. In their procedure the selenium and tellurium are oxidized to the sexivalent state by boiling with potassium persulfate prior to the electrolysis. The voltage used should not exceed 2.1 volts for the separation of copper from selenium, or 2.0 volts for the separation of copper from tellurium[12]. The methods of **NEWTON AND FURMAN** and all the methods described for the separation of copper from selenium or tellurium are not designed for the rapid deposition of copper. The time required for the deposition varies from 5 to 16 hours[12, 18, 11, 22, 21]. The amount of selenium and tellurium that can be handled in the above electrolytic methods for separating copper from selenium and tellurium has not been definitely fixed in most cases. The amount of selenium that could be handled in the electrolysis of the copper from a sulfuric-nitric acid medium was about 0.05 gram[12]. The amount of selenium and tellurium that could be handled in electrolysis of copper from a sulfuric-nitric-hydrofluoric acid medium was somewhat in excess of 0.15 gram[12].

In this paper rapid electrolytic methods are proposed for the determination of selenium and tellurium, and for the separation of copper from selenium and tellurium. The determination of selenium and tellurium is accomplished by depositing the selenium and tellurium as the copper selenide and copper telluride respectively from fairly strong nitric acid solutions containing the selenium and tellurium in the quadrivalent state (i.e. as the selenite and the tellurite). The separation of copper from selenium and tellurium is accomplished by electrolyzing the copper from a nitric acid solution after first oxidizing the selenium and tellurium to the sexivalent state with potassium permanganate.

EXPERIMENTAL

Preparation of Standard Selenium and Tellurium Solutions

It was necessary to prepare standard solutions of selenium and tellurium in which these elements would be in the quadrivalent state. It was desirable that a nitric acid medium be used for these standard solutions, since the electrolyses were to be conducted from a nitric acid medium. The problem of preparing the standard selenium solution was readily solved by dissolving pure selenium in nitric acid. It has been well established[16] that when selenium is dissolved in nitric acid the selenium is in the quadrivalent state (selenous acid). In the actual preparation of the solution 2.000 grams of pure selenium were dissolved in 50 ml of nitric acid (1 to 1) by heating on the hot plate, the solution was cooled and diluted to 200 ml in a volumetric flask. Each ml of the solution contained 0.0100 gram selenium.

The problem of preparing the standard tellurium solution was a more difficult one than the problem of preparing the standard selenium solution. At first an attempt was made to use metallic tellurium in the preparation of the solution. However, this method of approach had to be dropped, since the tellurium at hand, although supposedly pure, was contaminated with considerable selenium. The test for selenium was made by dissolving a small portion of the tellurium in a little sulfuric acid, adjusting the acidity to 9 N with hydrochloric acid and saturating the solution with SO_2. Under these circumstances selenium but not tellurium is precipitated[7]. Whether the standard quadrivalent tellurium solution could have been prepared by dissolving pure metallic tellurium in nitric acid, is problematical. **Prescott and Johnson**[14, 15]) are contradictory on whether tellurous or telluric acid is formed in dissolving metallic tellurium in nitric acid. **Classen**[3] states that tellurous acid would be formed. **Hillebrand and Lundell**[8] state that tellurites cannot be oxidized to tellurates by means of nitric acid. It pretty well agreed, however, that when metallic tellurium is dissolved in sulfuric acid, tellurous acid is formed[8, 18].

The problem of preparing the standard quadrivalent tellurium solution was finally solved by dissolving reagent grade TeO_2 in nitric acid. The actual percentage of tellurium present in the oxide was determined by weighing out 0.2250 gram portions, dissolving in 50 ml of 3N hydrochloric acid, and determining the tellurium by the sulfur dioxide-hydrazine hydrochloride method recommended by **Lehner and Hornberger**[10], and **Hillebrand and Lundell**[8]. The oxide was found to contain 79.91% tellurium (the theoretical amount is 79.95%). In the actual preparation of the standard tellurium solution 1.2508 gram of the TeO_2 was dissolved in 50 ml of nitric acid by warming on the steam bath, the solution was cooled and diluted to 200 ml in a volumetric flask. Each ml of this solution contained 0.0050 gram tellurium.

Establishment of the Limits of the Methods

The following approximate limits of the methods were established:

1. Up to 0.25 gram of selenium could be determined.
2. Up to 0.017 gram of tellurium could be determined.
3. Copper could be separated from up to 0.045 gram selenium.
4. Copper could be separated from up to 0.15 gram tellurium.

Determination of Selenium

Several 0.5 gram portions of copper were dissolved in 300 ml electrolytic beakers with 15 ml of nitric acid (1 to 1) by warming on the hot plate. Different aliquots of standard selenium solution were added and the solutions boiled for a few minutes to make sure that the oxides of nitrogen had been driven off. The solutions were cooled to room temperature and diluted to 190 ml. One drop of 0.1 N hydrochloric acid[2] was added and the solutions electrolyzed with stirring for 1.5 hours at 2 amperes per sq. dm, using platinum gauze cathodes and platinum spiral anodes. The cathodes were immersed in water and in alcohol, dried at 110°C for three minutes, cooled and weighed. The selenium content was obtained by deducting the amount of copper present from the total weight of the deposit. The results obtained for selenium are shown in Table I.

The deposits were stripped from the cathodes by means of hot nitric acid.

Determination of Tellurium

The same procedure was used for the determination of tellurium as was used for the determination of selenium, standard tellurium solution, of course, being substituted for the standard selenium solution. The solutions were electrolyzed at 3.5 amperes for 1 hour instead of 2 amperes for 1.5 hours. The higher amperage was necessary to deposit all the tellurium. The results obtained for tellurium are shown in Table II.

TABLE I

RESULTS FOR SELENIUM

Selenium Present g	Selenium Found g
0.0500	0.0498
0.0500	0.0502
0.0500	0.0498
0.1000	0.1002
0.1000	0.1001
0.1000	0.0999
0.2000	0.1999
0.2000	0.1998
0.2000	0.1997

TABLE II

RESULTS FOR TELLURIUM

Tellurium Present g	Tellurium Found g
0.0050	0.0052
0.0050	0.0048
0.0050	0.0048
0.0100	0.0102
0.0100	0.0103
0.0100	0.0100
0.0150	0.0152
0.0150	0.0149
0.0150	0.0148

TABLE III

RESULTS FOR COPPER IN THE SEPARATION OF COPPER FROM SELENIUM

Copper Present g	Selenium Present g	Copper Found g
0.1000	0.010	0.1002
0.1000	0.010	0.1000
0.1000	0.010	0.1002
0.5000	0.020	0.4999
0.5000	0.020	0.4998
0.5000	0.020	0.4994
0.5000	0.040	0.4997
0.5000	0.040	0.4997
0.5000	0.040	0.5001

Separation of Copper from Selenium

0.1 and 0.5 gram portions of copper were dissolved in 300 ml electrolytic beakers with 20 ml of nitric acid (1 to 1) by warming on the hot plate. Various aliquots of standard selenium solution and 10 ml of water were added and the solutions heated to boiling. The beakers were then removed from the hot plate and allowed to cool for a minute or two. Potassium permanganate solution (5%) was added until the solution was a definite purple. (Better results were obtained by the author by the use of permanganate than by the use of persulfate). The beakers were transferred back to the hot plate and solutions boiled about 5 minutes. A few drops of hydrogen peroxide (3%) were then added to remove the permanganate color, and the boiling continued a few minutes to destroy the hydrogen peroxide. The solutions were cooled to room temperature and diluted to 190 ml with water. One drop of 0.1 *N* hydrochloric acid[1] was added and the solutions were electrolyzed with stirring for 1 to 1.5 hours at 2 amperes per sq. dm, using platinum gauze cathodes and platinum spiral anodes. The results obtained for copper are shown in Table III.

References p. 114.

Separation of Copper from Tellurium

The method used was the same as that described above for the separation of copper from selenium. The results obtained for copper are shown in Table IV.

TABLE IV

RESULTS FOR COPPER IN THE SEPARATION OF COPPER FROM TELLURIUM

Copper Present g	Tellurium Present g	Copper Found g
0.1000	0.050	0.0998
0.1000	0.050	0.1002
0.1000	0.050	0.1001
0.5000	0.050	0.4999
0.5000	0.050	0.4996
0.5000	0.050	0.4998
0.5000	0.100	0.5002
0.5000	0.100	0.4997
0.5000	0.100	0.4996

TABLE V

RESULTS FOR COPPER IN THE SEPARATION OF COPPER FROM SELENIUM AND TELLURIUM

Copper Present g	Selenium Present g	Tellurium Present g	Copper Found g
0.1000	0.020	0.050	0.1002
0.1000	0.020	0.050	0.1002
0.1000	0.020	0.050	0.1001
0.5000	0.020	0.050	0.4998
0.5000	0.020	0.050	0.4998
0.5000	0.020	0.050	0.5002

Separation of Copper from Selenium and Tellurium

The method used was the same as that described for the separation of copper from selenium. The results obtained for copper are shown in Table V.

APPLICATION OF THE METHODS

The most useful application of the methods will be in the electrolytic determination of copper in casting copper and in copper ores. These types of materials frequently contain appreciable amounts of selenium and tellurium, which ordinarily must be removed by a tedious sulfur dioxide precipitation[1].

ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to express his appreciation to IRVIN NORWITZ for his assistance in some of the experimental work.

SUMMARY

Rapid electrolytic methods are proposed for the determination of selenium and tellurium, and for the separation of copper from selenium and tellurium. The determination of selenium and tellurium is accomplished by depositing the selenium and tellurium as copper selenide and copper telluride from nitric solutions containing the selenium and tellurium in the quadrivalent state. The separation of copper from selenium and tellurium is accomplished by electrolyzing the copper from a nitric acid solution after oxidation of the selenium and tellurium to the sexivalent state with permanganate.

References p. 114.

RÉSUMÉ

Une méthode électrolytique rapide est proposée pour le dosage du sélénium et du tellure et pour la séparation du cuivre d'avec ces deux éléments. La détermination du sélénium et du tellure s'effectue par dépôt sous forme de séléniure de cuivre et de tellurure de cuivre. Cette électrolyse se fait en solution nitrique, le sélénium et le tellure doivent être à l'état tétravalent. Quant à la séparation du cuivre d'avec le sélénium et le tellure, elle s'effectue par électrolyse en solution nitrique, après oxydation du sélénium et du tellure à l'état hexavalent, au moyen de permanganate.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine rasche elektrolytische Methode zur Bestimmung von Selen und Tellur und zur Trennung des Kupfers von diesen beiden Elementen wird vorgeschlagen. Selen und Tellur werden in Form von Kupferselenid und Kupfertellurid aus einer salpetersauren Lösung, die vierwertiges Selen und Tellur enthält, ausgeschieden. Kupfer wird von Selen und Tellur getrennt indem man in der salpetersauren Lösung diese beiden Elemente mit Permanganat bis zur Sechswertigkeit oxydiert und dann das Kupfer elektrolytisch ausscheidet.

REFERENCES

[1] American Society for Testing Materials, *A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals*, p. 182, Philadelphia, Pa., 1946.
[2] *Ibid.*, p. 185.
[3] A. Classen, *Quantitative Analysis by Electrolysis*, p. 188, New York, John Wiley and Sons, 1913.
[4] C. Gallo, *Atti R. Accad. dei Lincei Roma*, 5, 13, 1, (1904) 713.
[5] *Ibid.*, *Gazz. Chim. ital.*, 35 (1905) 514.
[6] W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, p. 258, New York, John Wiley and Sons, 1944.
[7] *Ibid.*, p. 264.
[8] *Ibid.*, p. 266.
[9] A. Jilek and J. Lukas, *Chem. Listy*, 21 (1927) 576.
[10] V. Lehner and A. W. Hornberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1908) 387.
[11] E. Müller, *Z. phys. Chem.*, 100 (1922) 346.
[12] R. C. Newton and N. H. Furman, *Trans. Electrochemical Soc.*, 80 (1941) 32.
[13] G. Pellini, *Gazz. chim. ital.*, 34 (1904) 128.
[14] A. B. Prescott and O. C. Johnson, *Qualitative Chemical Analysis*, p. 298, New York, D. Von Nostrand Co., 1933.
[15] *Ibid.*, p. 299.
[16] *Ibid.*, p. 301.
[17] E. F. Smith, *Electro-analysis*, p. 189, Philadelphia, Pa., P. Blakiston's Son & Co., 1918.
[18] *Ibid.*, p. 206.
[19] *Ibid.*, p. 207.
[20] *Ibid.*, p. 208.
[21] E. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 25 (1907) 895.

Received July 22nd, 1950

EXTRACTION ET DOSAGE DU RHÉNIUM PAR LE CHLORURE DE TRIPHÉNYLBENZYLPHOSPHONIUM

par

SUZANNE TRIBALAT

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris (France)

Complément du mémoire "Extraction du chlorure et du perrhénate de tétraphénylphosphonium par le chloroforme" — *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 228.

L'addition d'un groupement CH_2 à l'ion $(C_6H_5)_4P^+$ augmente la solubilité du perrhénate correspondant dans l'eau et surtout dans le chloroforme.

Cependant la constante $K' = \dfrac{(\text{solubilité du perrhénate organique})^2_{\text{eau}}}{(\text{solubilité du perrhénate organique})_{CHCl_3}} \sim \dfrac{(3.5 \cdot 10^{-4}\ \text{ion/g/l})^2}{5 \cdot 10^{-2}\ \text{ion/g/l}} \sim 2.5 \cdot 10^{-6}$ reste sensiblement la même que celle relative au perrhénate de tétraphénylphosphonium.

La constante K concernant l'extraction du réactif, le chlorure de triphénylbenzylphosphonium, a une valeur voisine de $1.1 \cdot 10^{-2}$ — ce qui conduit à $4.5 \cdot 10^3$ pour le rapport $\dfrac{K}{K'}$, valeur vérifiée par différents essais d'extraction effectués en collaboration avec Mademoiselle M. L. JUNGFLEISCH.

Donc, avec ce nouveau réactif, dans les conditions opératoires choisies pour l'analyse[1], on extrairait les ions perrhéniques à moins de 0.5% près.

Ce réactif présente surtout l'avantage de donner avec les ions perrhéniques un sel relativement très soluble dans le chloroforme ($5 \cdot 10^{-2}$ ion/g/l) ce qui permet l'extraction de solutions concentrées en rhénium.

RÉSUMÉ

Le chlorure de triphénylbenzylphosphonium peut être utilisé pour l'extraction et le dosage du rhénium.

SUMMARY

Triphenylbenzylphosphonium chloride can be used for the extraction and determination of rhenium.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Extraktion und Bestimmung von Rhenium kann Triphenylbenzylphosphonium chlorid verwendet werden.

[1] S. TRIBALAT, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 120.

Reçu le 18 Septembre 1950

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU FER DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET SES SELS

par

Mme MARGUERITE GRAT—CABANAC
Faculté des Sciences, Toulouse (France)

La détermination de la teneur en fer de l'acide phosphorique et de ses sels par le permanganate n'est pas applicable lorsque ces composés n'en referment que quelques millioniémes et on doit alors recourir aux méthodes colorimétriques.

Pour un certain nombre d'entre elles l'ion PO_4^{-3} gêne et c'est ainsi qu'on ne peut en présence de beaucoup d'acide phosphorique utiliser la méthode au thiocyanate qui est cependant une des plus sensibles.

PECHKOVA ET IEGOROV[1] dosent le fer dans les phosphates alcalins par l'acide sulfo-5-salicylique, tandis que WENGER[2] indique que les anions PO_4^{-3} et ceux des hydroxyacides aliphatiques masquent le cation Fe^{+3} et empêchent sa recherche. LANGE[3] indique également que les colorations obtenues avec l'acide sulfosalicylique sont sensibles aux acides citrique et tartrique et la méthode ne peut donc être utilisée utilisée pour le dosage du fer ferreux dans les phosphates de chaux.

L'acide 7-iodo-8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique donne avec Fe^{+2} une coloration bleue caractéristique. Mais l'expérience nous a montré qu'en présence d'anions PO_4^{-3} la coloration ne se développe pas et que la méthode est inapplicable.

Nous avons alors examiné les méthodes existantes utilisant le *αα'*-dipyridyle et l'orthophénanthroline avec Fe^{+2} et en solution à peu près neutre; le premier de ces réactifs donne une coloration rose qui se prête mieux aux mesures colorimétriques que la coloration rouge orangé obtenue avec le second.

Les anions PO_4^{-3} et ceux des hydroxyacides aliphatiques ne gênant pas, la méthode est applicable tant à l'acide phosphorique qu'à ses sels et notamment à ceux de calcium. Pour ces derniers on évite la précipitation en milieu neutre ou faiblement acide par une addition d'acide citrique qui est ensuite neutralisé par l'ammoniaque. Un gramme d'acide citrique est suffisant pour empêcher dans un volume de 100 ml, la précipitation de 1 g de calcium en présence de 0.8 g de PO_4^{-3} et on est donc assuré que la méthode est applicable au phosphate neutre de calcium.

Lorsqu'on utilise le *αα'*-dipyridyle la prise d'essai ne doit pas renfermer plus de 1 mg de fer pour un volume de 100 ml. Avec l'orthophénanthroline la prise d'essai

Bibliographie p. 118.

ne doit pas renfermer plus de 0.25 g de fer pour un volume de 100 ml. Au-delà on obtient une coloration trop foncée qui ôte toute précision à la mesure.

La coloration fournie par le dipyridyle se prête mieux aux mesures que celle obtenue avec l'orthophénanthroline. L'expérience nous a montré que si on veut faire abstraction du prix élevé du réactif il est préférable d'utiliser le dipyridyle, la précision des mesures étant supérieure à celle obtenue avec l'orthophénanthroline. Avec ce réactif on accroît notablement la sensibilité en travaillant avec un filtre bleu.

Pour le dosage colorimétrique du fer avec l'un ou l'autre de ces réactifs nous avons établi le mode opératoire général ci-dessous:

a) Préparation de la solution-type de fer

A partir du sulfate ferreux ammoniacal on prépare une solution mère *A* renfermant environ 5 g de fer par litre et on détermine le titre exact pondéralement.

On prépare ensuite une solution *B* en diluant à 1000, 100 ml de la solution *A*.

La solution *C* utilisée pour les mesures est obtenue en diluant à 1000, 100 ml de la solution *B*. Une telle solution renfermera environ 0.05 mg de Fe par ml.

b) Solution à 0.5% de $\alpha\alpha'$-dipyridyle

Dans un petit mortier on triture 0.5 g de dipyridyle avec quelques ml d'eau distillée en ajoutant de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à dissolution complète et on étend ensuite à 100.

c) Solution à 1.5% d'orthophénanthroline

On la prépare comme la solution de dipyridyle.

d) Préparation de l'échantillon

Dans un ballon jaugé de 100 ml, on introduit la prise d'essai dont l'importance sera telle qu'elle ne devra pas renfermer plus de 1 mg de fer si on utilise le dipyridyle et de 0.25 mg si on emploie l'orthophénanthroline.

Dans un second ballon jaugé de même contenance on fait écouler un volume de solution ferreuse *C* tel que, suivant le réactif utilisé, il n'apporte pas plus de 0.25 ou 1 mg de fer.

On dilue le contenu des ballons de 20 ml d'eau et on ajoute à chacun 1 g d'acide citrique.

Dans le cas des phosphates de calcium, après dissolution de l'acide citrique, on peut être amené à ajouter de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à obtention d'une solution limpide.

Bibliographie p. 118.

On neutralise par l'ammoniaque jusqu'a neutralité au méthylorange en procédant par touche sur du papier indicateur. La solution neutre doit être parfaitement limpide. Dans le cas contraire il faudrait recommencer la préparation en accroissant la quantité d'acide citrique.

La solution neutre est additionnée avec précaution d'acide acétique jusqu'à ce qu'elle présente une réaction acide au méthyl-orange et on refroidit. Dans ces conditions on se trouve dans la zone de pH convenant au dosage.

On amène tout le fer à l'état ferreux en ajoutant de l'hydrosulfite pur prélevé à l'aide d'une pointe de couteau. La réduction doit être effectuée avec beaucoup de précaution, un excès d'hydrosulfite provoquant la formation d'une trouble. Si la réduction a été convenablement effectuée la solution reste limpide. Dans le cas contraire il faut recommencer toute la préparation.

On ajoute alors dans chaque ballon 1 ml de la solution de réactif, complète au trait de jauge et rend homogène avant de comparer au colorimètre.

Il est excessivement important de préparer d'une manière strictement identique l'échantillon et la solution-type qui doivent notamment renfermer tous les deux les mêmes quantités d'acide citrique.

Les produits utilisés doivent être très purs et exempts de fer, ce dont on s'assurera par un essai à blanc. Dans le cas où les réactifs renfermeraient du fer on purifiera l'acide citrique par cristallisation et l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque par distillation.

RÉSUMÉ

L'auteur propose un dosage colorimétrique du fer, en présence de l'anion phosphorique, au moyen de l'*aa'*-dipyridyle.

SUMMARY

A colorimetric determination of iron in the presence of PO_4^{-3} by means of *aa'*-dipyridyl is proposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Eisen in Gegenwart von Phosphationen mit Hilfe von *aa'*-Dipyridyl wird vorgeschlagen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V. M. Pechkova et A. D. Iegorov, *Chimie et Industrie*, 35 (1936) 762 D.
[2] P. E. Wenger, *Traité de Chimie qualitative minérale*, Georg & Cie, Genève 1946.
[3] B. Lange, *Analyse colorimétrique*.

Reçu le 2 septembre 1950

AN OPTICAL ABSORPTIOMETRIC METHOD FOR ANALYZING BROMINE-IODINE MIXTURES

by

G. H. CHEESMAN AND K. W. ALLEN

University of Reading (England)

The simultaneous estimation of bromine and iodine in a mixture presents a number of problems owing to the difficulty of effecting a chemical separation of these elements, and even the best separations depend upon rather close maintenance of several conditions. Most of the methods which have been successfully used are indirect, based upon estimation of equivalent weights, or upon displacement of one halogen by another. In such cases the actual measured quantity is multiplied by an unfavourable factor to obtain the required halogen quantity, with consequent detriment to the overall precision. This applies, for example to the displacement method proposed by the author some years ago[1]. Volumetric methods wherein successive endpoints are observed electrometrically or by differential adsorption of dyestuffs do not seem to have gained much following, and it is not, therefore, surprising that many workers have felt the need for a new approach to the question.

In some work now in hand it was desired to analyse mixtures of the free halogens, and it seemed possible that the use of these unsatisfactory methods and the necessity for preliminary conversion to halides might be avoided by some absorptiometric method based on the strong colours of the free halogens. A preliminary survey on the absorption curves of the two halogens in carbon tetrachloride showed this to be promising, because in the region of 575 mμ the absorption coefficient of iodine in CCl_4 is some 20 times as great as that of bromine in the same solvent.

These measurements were made on a spectrophotometer based on a Hilger constant deviation spectrometer according to a design published by ZCHEILLE, HOGNESS AND YOUNG[2] and a satisfactory method of analysis was worked out using the instrument. Unfortunately, shortly afterwards the instrument ceased to be available, and a simple substitute was urgently required.

Some experiments were made with a simple absorptiometer employing filters on the lines of the "Spekker" instrument, but the method did not then seem to be very reliable, because the apparent absorption coefficient varied with the concentration of the solution. This was shown to be due to the steepness of the absorp-

References p. 122.

tion curve being too great for the narrowest band which could be used with filter isolation. Using very narrow pass-bands causes a serious reduction in the intensity of light available for the detector, and a monochromatic source becomes obligatory; in fact a sodium discharge lamp proved excellent for the purpose giving nearly monochromatic light of a suitable wavelength and it was found to possess the further advantage in that the voltage-intensity characteristic was much flatter than that of a filament lamp, so that mains fluctuations were almost inconsequent even without any voltage-regulating device.

Apparatus

It is not difficult to adapt standard intruments to operate with such a source, but Fig. 1 may be of interest to show how an exceedingly simple instrument was built in a very short time and successfully used in the present work.

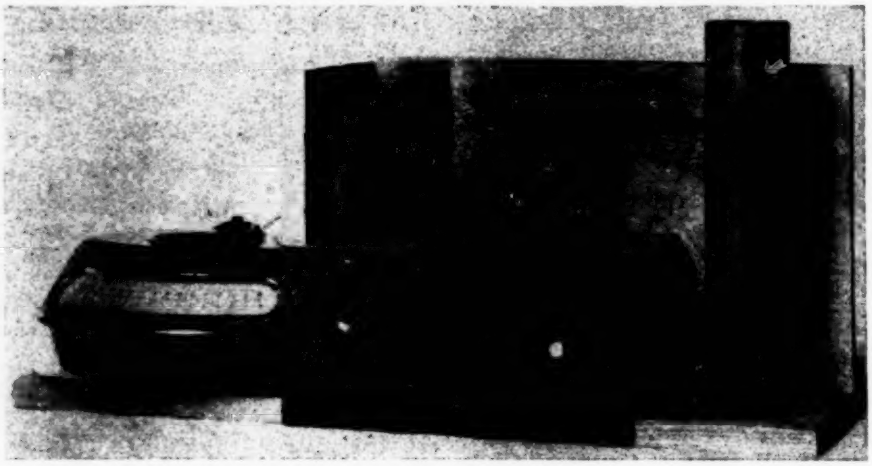


Fig. 1. A simple absorptiometer for the analysis of bromine-iodine mixtures

An "Osira" laboratory sodium lamp is fitted in the brass housing seen on the right of the photograph, with a ½" hole opposite the centre of the bulb: a lens of about 2" focal length is mounted to throw a full size image of this hole on a similar hole in a brass screen situated at such a distance in front of the barrier-layer photoelectric cell that the beam diverging through the hole just fills the cell. The part of the apparatus between this screen and the photocell is normally kept covered with a black box which was, however, removed when the photograph was taken. The glass absorption cells were placed in front of the screen (the left hand cell is shown placed in position, the right hand one is behind the beam waiting to be exchanged with it). The photocell is connected through a 200 ohm variable resistor (seen below the photocell in the photograph) to a Cambridge 'spot' galvanometer of 50 ohms resistance shunted by 500 ohms to damp it.

References p. 122.

Some sort of iris or similar diaphragm would undoubtedly have been preferable to this resistance but was not available at the time. When lamps or photo-cells were changed a coarse adjustment was made by fitting cardboard diaphragms into the lens holder. (The switch and push button seen on the bakelite panel below the lens were for operating the lamp. The resistor required for running it was mounted on the back of the whole instrument).

Method of Use

In the particular work for which the instrument was used, halogen samples of unknown mass of about a gram were received in sealed glass ampoules. The contents of one of these were dissolved in pure dry carbon tetrachloride (many commercial samples contain CS_2 which should be removed by careful fractionation) and made up to known volume. An aliquot portion was then allowed to react with potassium iodide solution and titrated with standard thiosulphate. Thence was calculated its normality, which may be designated as N, and the total number of moles of halogen in the ampoule. The absorptiometer was standardised by filling one of the glass cells (1 cm cells were used in the present work, but thicker ones would enable lower concentrations to be used) with pure dry CCl_4 and bringing the galvanometer deflection to some settled value (15 divs. on the Cambridge 'spot' galvanometer was used). The cell was then exchanged for a similar one filled with the halogen solution. (In order to avoid exposing the photocell to excessive intensities, the second cell was always placed in front of the first before this was removed, but most more refined forms of instrument have sliding screens etc. which take of this point). From the observed deflection was calculated the function $\log_{10}(15 \div \text{galvanometer reading})$ which may conveniently besignated as R; then it is found that R/N is independent of N over the range in which R can conveniently be observed (between 3 and 11 on the scale, or 20-75% of full illumination) and it depends only upon the molar ratio of the two halogens.

Furthermore, excepting for mixtures very close to the equimolar point, the value R/N changes in linear fashion with the mole fractions of the halogens. Thus, denoting the molefraction of iodine by f, it was found that.

$$f = 0.0290 \frac{R}{N} - 0.0959 \text{ for values of } \frac{R}{N} < 18 \text{ or } f < 0.45$$

$$\text{and } f = 0.00736 \frac{R}{N} + 0.3436 \text{ for values of } \frac{R}{N} < 33 \text{ or } f < 0.55$$

Between these two ranges the line curves from one to the other in just the manner which would be expected from the chemical equilibrium which has been demonstrated by YOST and his collaborators [3, 4]. An equation may be set up to express this, but it has generally proved more convenient to use a graph to evaluate molefractions in this range.

The precision attainable may be judged as follows : Using a full scale deflection of 15.0 divs it is easy to secure readings reproducible to within 0.1 div. This corresponds to a change of 2% or less in the value of R (and R/N) for galvanometer readings lying between 4.0 and 8.5 divisions, and to a change of 3% or less between 1.0 and 11.0 divisions. Table I shows the effect of a change of 2% in R/N upon the calculated mole fraction of iodine.

TABLE I

SHOWING THE EFFECT OF SPECIFIED ERRORS UPON THE MOLE-FRACTION CALCULATED

observed R/N	calculated f
3.5 ± 2%	0.005 ± .002
18.0 ± 2%	0.426 ± .010
30.0 ± 2%	0.564 ± .004
88.0 ± 2%	0.991 ± .012

It is probable that the constants in the above equations are particular to the individual apparatus, since no corrections have been applied for reflection at glass surfaces, or the slight variation in path length of the rays which converged through the glass cell, and any other instrument should first be calibrated by means of known solutions.

One other point deserves comment. In standardising the carbon tetrachloride solutions against aqueous thiosulphate, attention must be paid to the fact that CCl_4 has a very much larger coefficient of thermal expansion than water. It is, therefore, important to work at a rather steady temperature, or to apply corrections to the volumes if variations exceed about 5°.

SUMMARY

For sodium light, the absorption coefficient of carbon tetrachloride solutions of bromine-iodine mixtures varies linearly with mole fraction over most of the range. An analytical procedure baesd on this principle, and a simple instrument for carrying it out, are described.

RÉSUMÉ

Pour une lumière monochromatique (sodium), le coefficient d'absorption des mélanges brome-iode, en solution dans le tétrachlorure de carbone varie linéairement, sur la plus grande partie de l'échelle. Une méthode d'analyse, basée sur ce principe et un appareil simple sont proposés.

ZUSAMMENFASSUNG

Für Natriumlicht ist der Absorptionskoeffizient von Brom-Jod-Gemischen in Tetrachlorkohlenstofflösungen fast im ganzen Beobachtungsbereich eine lineare Funktion des Mohlenbruches. Eine analytische Methode und ein einfacher Apparat, die sich auf dieses Prinzip gründen, werden beschrieben.

REFERENCES

[1] G. H. Cheesman and J. H. Martin, *J. Chem. Soc.*, (1932) 586.
[2] F. P. Zschelle, jr., T. R. Hogness and T. F. Young, *J. Phys. Chem.*, 38 (1934) 1.
[3] J. McMorris and D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2625.
[4] C. M. Blair, jr., and D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4489.

Received July 28th, 1950

NOTE ON THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODINE BY EXTRACTION WITH ORGANIC SOLVENTS

by

T. C. J. OVENSTON AND W. T. REES

Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

I. INTRODUCTION

For the determination of traces of iodine in various materials it is frequently expedient to obtain a solution of the iodine in an organic solvent for final colorimetric or absorptiometric treatment. Solvents commonly employed include chloroform and carbon tetrachloride. The iodine is extracted, usually by a single partition, from an aqueous phase in which it was liberated either by oxidation of iodide representative of the original iodine content, or by addition of an excess of iodide to a solution of iodate obtained from the original iodine by oxidation. The latter method gives six times the amount of free iodine for final measurement.

Procedures based on such an extraction give reliable results only if the aqueous phase is practically free from halides, or, if these are present in appreciable quantities, strict control of extraction technique is maintained and standards or reference curves are made using exactly the same conditions. Thus, when iodine is liberated by addition of iodide to a solution of iodate (representing the original iodine), it is essential always to add the same excess of iodide in all tests. This is necessary because the distribution of iodine between the two phases is very sensitive to variations in the halide, particularly iodide, concentration in the aqueous phase due to the tendency towards polyhalide formation.

Before the advent of photoelectric absorptiometers the iodine content was estimated either by comparing the violet colour of the solvent extract with that of standards, or better, by measuring visually the absorption of the extract and obtaining the iodine content from a previously prepared graph. Now that photoelectric instruments are commonly available, however, it is possible to take advantage of the very much greater absorption shown in the ultra-violet region by solutions of iodine in such solvents as toluene, or the even more intense absorption of the triiodide ion I_3^-.

CUSTER AND NATELSON[1] have recently explored ways of extracting the iodine from an aqueous medium so that these high absorptions might be utilised. These authors have proposed two alternative methods. In one, the iodine is partitioned between the aqueous phases (in which it was liberated by the iodate on the addition of excess iodide) and toluene. Toluene is an excellent solvent for iodine, most of which enters the toluene layer. The extinction of this layer is measured at the wavelength of maximum absorption in the near ultra-violet. In the alternative method the iodine is first partitioned into a chloroform phase in the normal way. A separated aliquot of the chloroform layer is then shaken with 5% w/v aqueous potassium iodide, whereupon most of the iodine returns to the new aqueous phase where it is taken up in the presence of the excess of iodide as the polyiodide ion. The extinction of this solution is measured at the wavelength of the first absorption maximum in the near ultra-violet. The first of these methods is clearly the more convenient but is much the less sensitive. The specific extinction of iodine in toluene at 306 mμ (the λ_{max} recorded by BENESI AND HILDEBRAND[2] and also found by the present authors) amounts to 0.034 per cm per p.p.m. of iodine, whereas that for iodine in 5% w/v aqueous potassium iodide has been recorded as 0.1018[1]. The latter value may be low since a value of 0.107 has been recorded for iodine in 0.1 *M* (1.66% w/v) aqueous potassium iodide[3].

A third alternative, which is thought to have some advantages over both those just described, has been devised by the present authors. In this method the liberated iodine is extracted from the aqueous phase by chloroform in the normal way. An alcoholic solution of potassium iodide is added to an aliquot of the extract with which it mixes and produces the triiodide complex directly. The extinction is then measured at 360 mμ.

II. THE PROPOSED PROCEDURE

After extracting the iodine from the aqueous phase with a measured volume of chloroform (or carbon tetrachloride) in the usual way, a 5 ml portion of the extract is transferred to a 10 ml calibrated flask. To this is added 1 ml of a 2% w/v solution of potassium iodide in 95% ethyl alcohol, and the solution is then made up to 10 ml with 95% ethyl alcohol and mixed. The extinction of this solution is measured at 360 mμ in a 1 cm cell using a suitable photoelectric spectrophotometer, and the iodine content is then derived from a calibration graph prepared from known amounts of iodine submitted to the same treatment as the sample.

A filter absorptiometer may be employed instead of a full spectrophotometer with practically no loss in sensitivity by using a mercury arc lamp as source and isolating the 365 mμ emission by means of Wood's Glass Filters.

For smaller samples the volumes quoted may be reduced proportionately throughout, so long as sufficient solution is provided to fill the absorption cell.

III. COMPARISON OF ABSORPTION CHARACTERISTICS

In Fig. 1 are shown the absorption spectra of iodine in pure chloroform, in toluene, and in a mixture of equal parts by volume of chloroform and a 0.4% w/v solution of potassium iodide in 95% ethyl alcohol. These curves were obtained with a Beckman quartz spectrophotometer. The specific extinction of the pure chloroform solution at 510 mμ is 0.0036 per cm per p.p.m. of iodine as compared with 0.034 for the toluene solution at 306 mμ and with 0.112 for the chloroform /alcohol/iodide system at 360 mμ. The substitution of carbon tetrachloride for chloroform in the last system was found to make no measurable difference either to the extinction at 360 mμ or to the value of $\lambda_{\max}$.

The chloroform/alcohol/iodide system obeys **Beer**'s Law with respect to iodine concentration throughout the appropriate range, that is, up to at least 10 μg per ml.

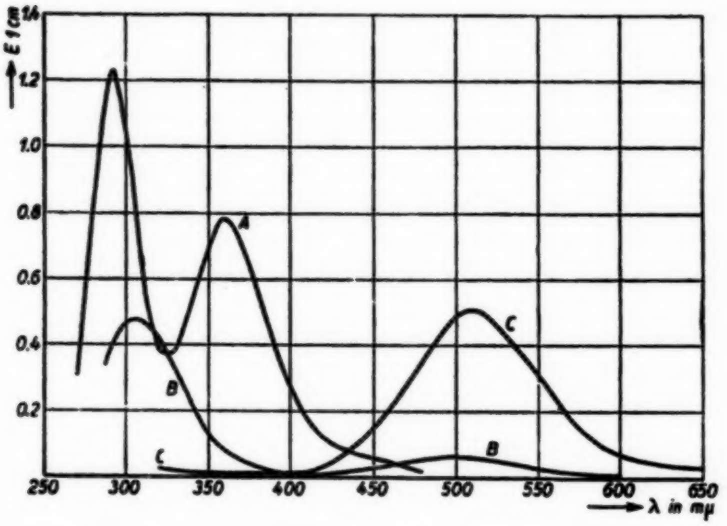


Fig. 1. Absorption spectra of iodine solutions

Curve A 7.0 μg iodine/ml in 1:1 ethyl alcohol - chloroform, containing 0.2% w/v potassium iodide (solvent containing iodide in comparison cell)
Curve B 14.0 μg iodine/ml in toluene
Curve C 140.0 μg iodine/ml in chloroform

It may be noted that this system absorbs more strongly at 292 mμ than at 360 mμ. There appears to be no advantage in measuring the extinctions at 292 mμ, however, since it was found that such measurements lacked the precision attained at the higher wavelength.

IV. EFFECT OF VARIATIONS IN THE PROCEDURE

Using 1 ml of 2% w/v potassium iodide in 95% ethyl alcohol it was found that up to 7.5 ml of the chloroform solution of iodine could be admixed without precipitation of the iodide. For convenience of measurement, and to allow an ample margin of safety, the volume of 5 ml was chosen for the recommended procedure.

References p. 127.

The effect of water content was tested by carrying out measurements using ethyl alcohol of varying strength. No change in specific extinction was detected over the range 88% to 99.5% ethyl alcohol.

There is a slight increase in specific extinction with increase in potassium iodide concentration, similar to that which occurs in aqueous solutions of iodine and potassium iodide. A variation of 100% in the prescribed concentration, however, leads to a change in extinction of less than 1%.

No noticeable change in specific extinction occurred when the proportions of ethyl alcohol and chloroform were varied from 30% to 70% of alcohol.

V. THE NATURE OF THE COLOUR SYSTEM

The absorption spectrum of iodine in the chloroform/alcohol/iodine system (Fig. 1) shows, besides the band of $\lambda_{\max} = 360$ mμ, another more intense band of $\lambda_{\max} = 292$ mμ. These values were found to remain unaltered for iodine in alcoholic pôtassium iodide containing no chloroform.

Attention is drawn to the similarity of this spectrum to that of a solution of iodine in aqueous potassium iodide[1, 3]. The corresponding maxima for the latter system are recorded as 353 mμ and 289 mμ, while the extinction coefficients of each system are almost the same when measured at one or the other of the corresponding maxima. Clearly, the fundamental nature of each of these spectra is almost certainly the same and may be regarded as being characteristic of the triiodide ion I_3^-. In confirmation of this similarity the method of continuons variations[4, 5] was applied to mixtures of iodine and potassium iodide, in known molecular proportions and low concentrations, in both aqueous and alcoholic solution. Graphs were constructed showing variation of extinction at each of the respective $\lambda\lambda_{\max}$ with percentage molecular concentration. Owing to the difficulty of preparing and preserving pure iodine solutions in water and alcohol which are free from hydriodic acid (due to reduction of a proportion of the iodine present), the iodine solutions used showed in each case a certain amount of characteristic periodide absorption. The extinction values were therefore corrected accordingly, and the resulting graphs yielded maxima at 50 % molecular concentration, confirming complex formation for each solvent according to the following equilibrium:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

A further study was made of solutions of iodine in the presence of iodide in various concentrations of aqueous alcohol. It was found that as the composition of the solvent was gradually changed from water to alcohol the first absorption maximum shifted smoothly from 353 mμ to 360 mμ. This change is readily explained qualitatively by supposing the I_3^- ion to be associated with molecules of the solvent, the difference in the position of the maxima then being attributable to the difference in the forces bonding the respective solvent molecules to the I_3^- ion.

SUMMARY

In methods for the determination of traces of iodine depending on extraction with chloroform or carbon tetrachloride, the sensitivity may be very greatly increased by adding some alcoholic potassium iodide to the extract and measuring the extinction of the resulting solution of periodide at 360 mμ.

The nature of the complex is briefly discussed.

RÉSUMÉ

La sensibilité des méthodes de détermination de traces d'iode, par extraction à l'aide de chloroforme ou de tétrachlorure de carbon, peut être considérablement augmentée par addition d'une solution alcoolique d'iodure de potassium. L'extinction de cette solution de polyiodure est mesurée à 360 mμ.

La nature du complexe est brièvement étudiée.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Empfindlichkeit der Methoden zur Bestimmung von Jodspuren durch Extraktion mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff kann sehr erhöht werden, wenn man dem Extrakt etwas alkoholische Kaliumjodidlösung zusetzt und die Extinktion der so erhaltenen Lösung bei 360 mμ misst.

Die Natur des gebildeten Komplexes wird kurz erörtert.

REFERENCES

[1] J. J. Custer and S. Natelson, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1005.
[2] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2703.
[3] T. C. J. Ovenston and W. T. Rees, *Analyst* 75 (1950) 204.
[4] P. Job, *Ann. chim.*, 9 (1928) 113.
[5] W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 437.

Received May 26th, 1950

QUAESTIONES IN FORO

3. My question relates to the problem of the teacher of organic chemistry, who handles the course work in micro organic analysis but who is not a specialist in that kind of analysis (a common situation in many colleges). I would like to have a list of organic compounds which according to the experience of competent analysts give a minimum of troubles in **Pregl** carbon-hydrogen analysis, **Dumas** nitrogen, Micro **Kjeldahl**, and also the micro halogen and sulfur analyses using the **Parr** or similar bomb with sodium peroxide according to the method of **Elek** or others.
Using such compounds, the instructor could expect *student* analysts to report reasonably good results, or, if the results are bad he will know the difficulty lies with the student and not the compound. If one had 10 to 15 compounds suitable for each of the analyses listed, and such compounds were either readely prepared in a high state of purity, or available as analytical reagents, the instructional problem would be greatly simplified.
I might add that it is altogether too tempting to take some beautiful crystalline compound whose melting point is just what the literature reports, and expect a student analyst to report a correct analysis. Too often some unforeseen difficulty arises and a series of bad results is the only reward for a day's work.

R. T. Wendland
North Dakota Agricultural College, State College Station, Fargo, North Dakota, U.S.A.

Réponse à la question 2 posée dans le No. 5 du Vol. 4 (1950) 560 par The British Drug Houses Limited.

Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'un hydrate chauffé pendant 18 heures à l'étuve puisse perdre ses molécules d'eau à une température inférieure à celle qu'indique sa courbe thermogravimétrique. Les courbes que nous avons données (*Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 325) correspondent à une vitesse de chauffage de 3° par minute et, *dans ces conditions*, la déshydratation de l'oxinate de manganèse dihydraté commence à se manifester de façon sensible à partir de 117° mais avec des vitesses de chauffage beaucoup plus lentes on peut s'attendre à observer un début de déshydratation à plus basse température. Il ne faut pas perdre de vue ce caractère dynamique des essais à la thermobalance, et ne pas considérer les températures délimitant les paliers comme définissant de façon rigoureuse les domaines de stabilité; c'est la raison pour laquelle nous avons bien précisé, dans notre article, que les paliers de stabilité indiqués sont valables "pour nos conditions de montée de température" (par ex. p. 272 — lignes 7 et 8). La conclusion la plus importante de notre travail, en ce qui concerne les oxinates hydratés des métaux bivalents, demeure le fait que ces produits *séchés à la température ordinaire* sont tous des dihydrates.

M. Borrel et R. Pâris *(Lyon)*

RECENT ADVANCES IN OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY

by

PAUL DELAHAY

Department of Chemistry, Louisiana State University,
*Baton Rouge, Louisiana (U.S.A.)**

The principle of oscillographic polarography is the same as that of conventional polarography. The current flowing through a polarographic cell is determined as a function of the applied voltage. The horizontal deflection in the recording instrument is proportional to the voltage applied to the polarographic cell while the vertical deflection is proportional to the current flowing through the cell. Several oscillographic techniques have been described, but we shall limit our discussion to the methods which can be applied to accurate analytical determinations. (For the other methods see a brief review by the present author[8]).

METHODS OF MEASUREMENT

In oscillographic polarography the duration of recording of a complete wave is shorter than the life of a mercury drop. Since the height of a wave depends on the size of the drop at the time of recording, it is essential to know this time to obtain reproducible results. Moreover, the duration of recording of a wave should be short in comparison with the drop time in order to avoid any appreciable variation in the area of the drop during recording. Two methods of measurement have been reported. In the first method one records one wave per drop at the same time of the life of each drop by means of an electronic timer circuit (single-sweep method). In the second method one records several waves during the life of a drop but only measures the wave corresponding to the maximum size of the drop (multi-sweep method). If the number of waves recorded per drop is large, say twenty or more, the wave of maximal height is reproducible since the drop time does not vary from one drop to another.

---

* This paper has been presented before the Congress of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics held in Milan, Italy, in September 1950. Part of this paper had been previously presented during the Third Annual Symposium on Modern Methods of Analytical Chemistry held in Baton Rouge, Louisiana, U.S.A., in January 1950.

References p. 136.

Single-sweep method of measurement

The principle of this method has been described by AIREY[1] and by RANDLES[9]. Later, RANDLES gave a complete description of his instrument [10]. A device based on the same principle has also been described by WEIDMANN[13]. In these instruments, the sudden variation in current caused by the fall of a drop activates an electronic relay which triggers a time relay. This timer relay acts on a voltage generator in such a way that for a period T after the fall of a drop only a constant voltage is applied to the polarographic cell. Afterwards, the voltage increases linearly with time and the wave is recorded. This process repeats itself for each drop.

Multi-sweep method of measurement

This method has been described by DELAHAY[2, 3]. It has been improved by DELAHAY AND STIEHL[7]. A saw-tooth voltage wave with a quiescent period is applied to the polarographic cell connected in series with a calibrated resistance. The voltage on the terminals of this resistance is amplified and applied to the vertical deflection plates of a cathode-ray oscillograph. The voltage on the terminals of the polarographic cell is applied, after amplification, to the horizontal deflection plates of the oscillograph. Waves are recorded during the life of one or several drops and the wave of maximum height is measured.

CHARACTERISTIC FEATURES OF OSCILLOGRAPHIC WAVES
THE RANDLES — SEVCIK EQUATION

Oscillographic waves exhibit a peak which can be explained as follows[9]. As the potential of the dropping mercury electrode becomes more negative, the reducible substance in solution is reduced and the current increases accordingly. The reduction process causes a progressive exhaustion of reducible substance in the immediate vicinity of the mercury drop. As a result, the current reaches a peak and then decreases to a constant value which is determined by the rate of diffusion of reducible material toward the electrode.

A quantitative treatment of oscillographic wave was reported by RANDLES [11] and by SEVCIK[12]. According to these authors the height of the wave obeys the following formula :

$$I = 2{,}344\, n^{3/2}\, m^{2/3}\, t^{2/3}\, D^{1/2}\, C\, V^{1/2} \tag{1}$$

where n is the number of electrons involved in the electrode reaction,
m is the rate of flow of mercury in mg per sec.,
t is the time at which the wave is recorded in sec.,
D is the diffusion coefficient in $cm^2 . sec^{-1}$,
C is the concentration of reducible substance in millimoles per liter, and
V is the rate of potential change in volts per sec.

Formula (1) has been derived from the equation reported by **RANDLES** and by **SEVCIK** after numerical substitutions of several contants appearing in the original formulas (see 4). **SEVCIK**'s equation is identical with formula (1) except for the numerical factor which is 1,852. However, the value of 2,344 seems to be the correct value as shown by **DELAHAY**[4].

Formula (1) shows among other things that the wave heig htis proportional to the concentration of reducible substance. Moreover, the wave height is proportional to the square root of the rate of potential change, a relationship which is not encountered in conventional polarography.

Formula (1) has been derived for a reversible electrode process although cases of irreversibility are frequent. Moreover, the height of an actual wave may be modified by secondary effects such as the distortion of the wave by the capacity current and the influence of the resistance of the circuit. These and other causes of departure fromt he **RANDLES-SEVCIK** equation are discussed in the following sections.

CAPACITY CURRENT

Because of the rapid variation of potential at the dropping mercury electrode a rather large capacity current is observed in oscillographic polarography. The following formula for the capacity current has been derived by **DELAHAY AND STIEHL**[7].

$$i_c = 4.81 \left(\frac{m_o}{\delta_m}\right)^{2/3} t^{2/3} \left[\frac{\mathrm{d}C_o}{\mathrm{d}E} E + C_o\right] V + 3.20\, C_o \left(\frac{m_o}{\delta_m}\right)^{2/3} t^{-1/3} E \qquad (2)$$

where

i_c is the capacity current in amperes,
m_o is the rate of flow of mercury in gram per sec.,
δ_m is the density of mercury in grams per cubic centimeter,
C_o is the capacity of the double layer in farads per cm^2,
E is the potential of the mercury drop in volts,
V and t have been defined in the discussion of formula (1).

Formula 2 shows; 1) that the capacity current varies linearly with the rate of potential change; 2) that the capacity current varies with the potential E of the dropping mercury electrode since capacity C_o is a function of potential E. Moreover, the second term in the second member of the equation is almost negligible in comparison with the first term and the capacity current is, as a first approximation, directly proportional to the rate of potential change.

Distortion of oscillographic waves by capacity current

The distortion of an oscillographic wave by the capacity current has been discussed by **DELAHAY**[2,3] and by **DELAHAY AND STIEHL**[7]. Such a distortion

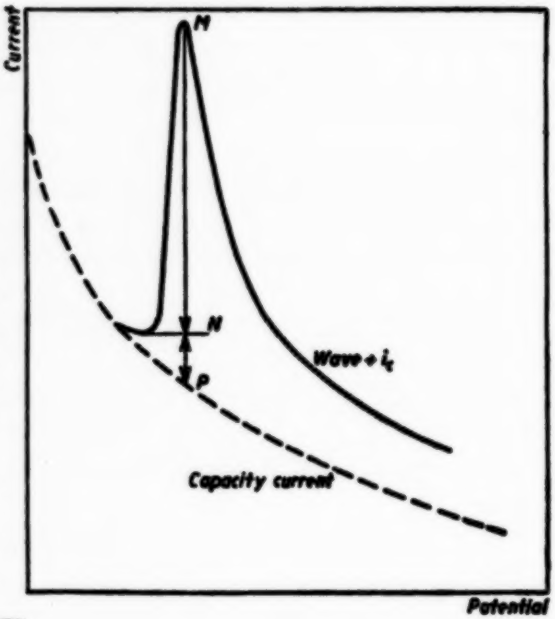


Fig. 1. Distortion of oscillographic wave by capacity current.
The measured height of the wave *MN* is smaller than the correct height *MP*.

is schematically shown in Fig. 1. The measured height of the oscillographic wave is smaller than the actual height because of the decrease in the capacity current. The distortion of the wave is more pronounced when the rate of potential change increases, because the wave height is proportional to the square root of the rate of potential change* while the capacity current is proportional to the rate of potential change. This is illustrated in Fig. 2 which also shows that the distortion of the wave is more pronounced as the concentration of reducible substance decreases.

A less frequent distortion is caused by the appearance of a peak in the capacity current. This peak causes an increase in the height of oscillographic waves occurring in the same range of potentials. This distortion has been observed in the case of the wave of Tl^+ ion in potassium nitrate as supporting electrolyte[7].

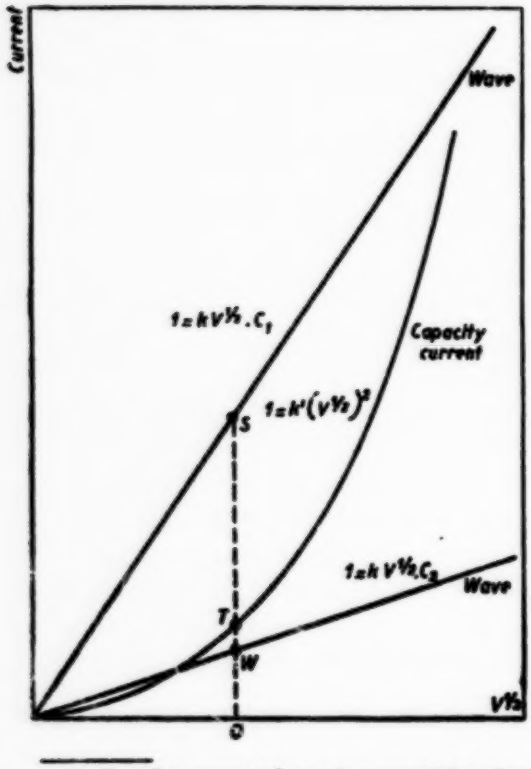


Fig. 2. Variations of wave height and capacity current with the square root of the rate of potential change.
OT capacity current, *OS* wave height for concentration C_1, *OW* wave height for concentration C_2 smaller than C_1. *OT* is larger than *OW* but is only a fraction of *OS*.

---

*) In the case of an irreversible electrode reaction the wave height is smaller than indicated by the RANDLES-SEVCIK equation (see below) and the influence of the capacity current is even greater.

INFLUENCE OF THE RESISTANCE OF THE MEASURING CIRCUIT

The dependence of the height of an oscillographic wave on the resistance of the measuring circuit has been reported by DELAHAY[8]. A quantitative treatment has been presented by DELAHAY AND STIEHL[7]. They obtained the following equation for the height of an oscillographic wave as a function of the resistance of the measuring circuit:

$$r I^3 + (r i_c + E_i - E_p) I^2 - K^2 v (E_i - E_p) = 0 \tag{3}$$

in which

I is the wave height in amperes,
r is the resistance of the circuit in ohms,
i_c is the capacity current at the potential E_p corresponding to the peak of the wave in amperes,
E_i is the initial potential of the voltage wave applied to the polarographic cell,
K is defined by the RANDLES-SEVCIK equation and is equal to $2{,}344\, n^{3/2} m^{2/3} t^{1/2} D^{1/2} C$ (see formula 1).

It was found experimentally that the decrease in the height of the wave caused by the resistance of the circuit may be as large as fifty percent of the current[7]. The effect of the resistance of the circuit is more pronounced when the rate of potential change increases because the capacity current i_c of equation 3 increases linearly with the rate of potential change.

A method for the determination of the resistance of the circuit from the shape of successive waves recorded during the life of a single drop has been reported by DELAHAY AND STIEHL[7].

INFLUENCE OF THE ANODIC PROCESS IN THE CASE OF THE MULTI-SWEEP METHOD

Certain phenomena peculiar to the multi-sweep method are discussed in this section. As the potential of the dropping mercury

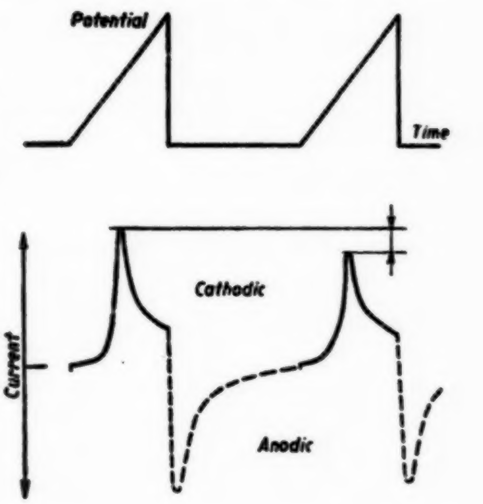


Fig. 3. Variations of potential, current, and concentration of reducible substance at the surface of the mercury drop as a function of time.

It is assumed that the area of the drop does not change from one sweep to another.

References p. 136.

electrode becomes more negative the reducible substance in solution reacts at the mercury drop and a cathodic wave is observed. The concentration of reducible substance at the surface of the mercury drop decreases (Fig. 3). During the following quiescent period, the substance which has been reduced in the previous sweep of potential is generally oxidized to its original form. An anodic wave is thus observed. As a result of this anodic process and also because of the diffusion of reducible substance toward the electrode, the concentration C_s of reducible substance at the surface of the mercury drop increases during the quiescent period. If equilibrium could be reached the concentration C_s would be equal to the bulk concentration C_0.

If the anodic process is not completed before the next sweep of potential occurs, the concentration C_s decreases from one sweep to the next. The height of the wave recorded just before the fall of the drop is thus smaller than expected since the concentration C_s before the recording of this wave is smaller than the bulk concentration of reducible material. The decrease in the height of the wave resulting from the incompleteness of the anodic process is rather negligible when the electrode process is reversible provided that a voltage wave with quiescent period is applied to the cell. If a saw-tooth voltage wave without any quiescent time is applied to the cell, cathodic waves are generally distorted by the anodic wave caused by the oxidation of the substance reduced during the previous sweep of potential[3]. The height of a reversible wave does not vary when the relative duration of the quiescent period of the voltage wave changes[5].

In the case of an irreversible electrode process the decrease in the height of the wave resulting from the incompleteness of the anodic reaction is by no means negligible. Furthermore, the height of an irreversible wave varies with the shape of the voltage wave. When the relative duration of the quiescent period is longer the wave height increases[5].

The incompleteness of the anodic process has another consequence : the wave height is no longer proportional to the power $^2/_3$ of time. This conclusion was reached after studying the variations in the height of successive waves during the life of a single drop[5]. It has been found that the wave height is proportional to $t^{2/3}$ at the beginning of the life of a drop while the exponent of t may decrease to 0.5 at the end of the life of the drop. The decrease in the exponent is more pronounced as the rate of potential change increases.

Because the actual exponent of t in formula (1) may differ from $^2/_3$, the wave height is not independent from the head of mercury. DELAHAY has found[4] that the wave height is practically independent of the head of mercury in the case of reversible electrode process while the wave height varies in the case of an irreversible electrode process.

Finally it should be pointed out that the various phenomena discussed in this section are not observed with the single-sweep method. As a result irreversible waves recorded under identical conditions are smaller in the case of the multi-sweep method than in the case of the single-sweep. This conclusion has been verified experimentally[6].

VARIATIONS OF THE WAVE HEIGHT WITH THE RATE OF POTENTIAL CHANGE INFLUENCE OF THE IRREVERSIBILITY OF THE CATHODIC PROCESS

According to the RANDLES-SEVCIK equation the wave height should be proportional to the square root of the rate of potential change. Actually several phenomena cause a departure from this proportionality relationship.

When the electrode reaction is irreversible the wave height is smaller than the calculated value because the rate of the electrode reaction is a factor limiting the strength of the current. The discrepancy between experimental and calculated wave heights increases when the rate of potential change increases[4]. The height is smaller when the overvoltage for the cathodic process increases. This is the case, for example, in the reduction of iodate ion at various pH. In acid media the overvoltage is smaller than in alkaline media as reported by KOLTHOFF AND ORLEMAN[8]. Consequently, the iodate wave is higher in an acid medium than in an alkaline one, all other conditions being the same.

The distortion of an oscillographic wave by the capacity current and the decrease in the height of a wave due to the resistance of the circuit are other causes of departure from the RANDLES-SEVCIK equation (see above).

CAUSES OF ERROR

Besides the various phenomena discussed in previous sections, the following causes of error may modify the height of an oscillographic wave: variations in the gain of the amplifiers of the instrument, distortion of the voltage wave, possible fluctuations of the anode potential during recording, and distortion of a wave caused by another wave occuring at less negative potentials[7].

When the multi-sweep method is applied the fluctuations in the drop time may cause serious errors [2, 3, 7]. The cause of these fluctuations may be explained as follows. The size of a mercury drop at the time it detaches itself from the capillary tube is determined by the interfacial tension mercury-solution. Moreover, this interfacial tension varies with the potential of the dropping mercury electrode. As a result, the drop time varies somewhat with the potential at the time of the fall of the drop. It is only when the drop time is an exact multiple of the period of the voltage wave that the drop time is constant. If this is not the case, periodical variations of the drop time are observed. The resulting error may be of the order of 5 to 10 percent although it is generally much smaller. Larger fluctuations in the drop time are readily detected and can be eliminated by modifying the initial potential of the voltage wave by a small increment[7].

SUMMARY

The following topics in oscillographic polarography are reviewed: methods of measurement, characteristic features of oscillographic waves, the RANDLES-SEVCIK

equation, the theory of the capacity current, distortions caused by the capacity current, the influence of the resistance of the measuring circuit, the influence of the anodic process in the multi-sweep method, the influence of the irreversibility of the cathodic process, and fluctuations in the drop time in the case of the multi-sweep method.

RÉSUMÉ

L'auteur passe en revue les sujets suivants de polarographie oscillographique: méthodes de mesures, propriétés caractéristiques des ondes oscillographiques, l'équation de Randles-Sevcik, la théorie du courant de capacité, distorsions causées par les courants de capacité, l'influence de la résistance du circuit, l'influence du processus anodique dans la méthode à balayages multiples, l'influence de l'irréversibilité du processus cathodique et les fluctuations du temps de formation des gouttes dans le cas de la méthode à balayages multiples.

ZUSAMMENFASSUNG

Die folgenden Themen der Oszillograph-Polarographie wurden erörtert: Messmethoden, characteristische Aspekte des oszillographischen Wellen, die Randles-Sevcik'sche Gleichung, die Theorie des Kapazitätsströmes, Verzerrungen durch Kapazitätsströme, Einfluss des Widerstandes des Stromkreises, Einfluss des Vorganges an der Anode in der „multi-sweep"-Methode, Einfluss der Tatsache, dass der Vorgan an der Kathode nicht umkehrbar ist und Schwankungen der Fallzeit in der „multi-sweep"-Methode.

REFERENCES

[1] L. Airey, *Analyst*, 72 (1947) 304.
[2] P. Delahay, *J. Phys. Colloid Chem.*, 53 (1949) 1279.
[3] P. Delahay, *ibid.*, 54 (1950) 402.
[4] P. Delahay, *ibid.*, 54 (1950) 630.
[5] P. Delahay and G. Perkins, *ibid.* (in course of publication).
[6] P. Delahay and G. Perkins, *ibid.* (in course of publication).
[7] P. Delahay and G. L, Stiehl, *ibid.* (in course of publication).
[8] I. M. Kolthoff and E. F. Orleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1044, 64 (1942) 1970.
[9] J. E. B. Randles, *Analyst* 72 (1947) 301.
[10] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 322.
[11] J. E. B. Randles, *ibid.*, 44 (1948) 327.
[12] A. Sevcik, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
[13] S. Weidmann, *Thesis*, University of Bern, Switzerland (1947).

Received August 29th, 1950

Added in proof.

Since the preparation of this review an important paper discussing the design of an oscillographic polarograph was published by F. C. Snowden and H. T. Page in *Anal. Chem.*, 22 (1950) 969.

ÜBER DIE EXISTENZ UND THEORIE DER ELEKTROMEREN FORMEN DES CHLORCYANS

EIN BEITRAG ZUR THEORIE DER JODOMETRISCHEN BROMIDBESTIMMUNG ÜBER BROMCYAN

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR
Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

Unlängst hat der eine von uns (E. SCHULEK)[1] ein jodometrisches Bromidbestimmungsverfahren veröffentlicht, welches die Bestimmung der Bromide auch in Gegenwart von Chloriden ermöglicht. — Fügt man zu einer bromidhaltigen Lösung, welche beliebige Mengen Chloride enthalten darf, frisch bereitetes, allerdings bromfreies (!) Chlorwasser im Überschuss zu und bindet die freien Halogene als Halogencyanide durch Hinzufügen von überschüssiger, frisch bereiteter, 5%-iger Kaliumcyanidlösung, so kann das enstandene BrCN quantitativ jodometrisch erfasst werden, da das gebildete Chlorcyan nach einer vom Säuregrad der Lösung abhängigen Wartezeit im Gegensatz zu BrCN das Jodidion nicht mehr oxydiert. Um den Reaktionsmechanismus dieses Verfahrens leichter überblicken zu können, sollen auch die Reaktionsgleichungen angegeben werden:

$$Br^- + Cl_2 = BrCl + Cl^- \qquad (I)$$
$$BrCl + CN^- = BrCN + Cl^- \qquad (II)$$
$$Cl_2 + CN^- = ClCN + Cl^- \qquad (III)$$

Wie schon in der Abhandlung von E. SCHULEK betont wurde, wird die Brombestimmung durch die zwei grundlegenden Tatsachen ermöglicht: a) Das enstandene BrCl reagiert mit KCN immer im Sinne der Gleichung II. Die Erklärung dieser Tatsache kann vorläufig unterbleiben. b) Interessanter erscheint uns aber die auch schon von R. LANG[2] beschriebene Beobachtung, dass das im Sinne der Gleichung III enstandene Chlorcyan eine kleine jodausscheidende Wirkung besitzt, welche aber — nach Beobachtung der Verfasser — nach einer bestimmten Zeit verschwindet. Diese Eigenschaft ist umso überraschender, als das BrCN und JCN ihre ebenfalls oxydierende Einwirkung auf Jodide in saurer Lösung beibehalten. Die Halogene: Chlor, Brom und Jod besitzen ein in der angeführten Reihenfolge abnehmendes Redoxpotential. Es ist schwer zu verstehen, warum diese Reihenfolge sich nach der Reaktion mit Cyanidionen umkehrt. Es ist weiter bemerkenswert, dass das frisch bereitete JCN das Iodidion in saurer Lösung zu oxydieren vermag, während das BrCN das Jodidion, nicht aber das Bromidion

Literatur S. 151.

oxydiert. Das ClCN oxydiert — wenn frisch bereitet — nach kurzer Zeit weder Jodide noch Bromide oder Chloride.

Die Frage kann auch anders gestellt werden. Nehmen wir an, dass in der Reaktion: elementares Chlor + Cyanidion, aus dem einen Chloratom des Chlormoleküls ein negativ geladenes Chloridion entsteht, welches seinen Elektronenbedarf aus dem zweiten Chloratom des Moleküls bezieht, wodurch das letztere eine positive Ladung erhält. Bildet nun das positiv geladene Chlorion mit dem Cyanidion das Chlorcyan, so kann man sich fragen, wohin die positive Ladung des Chlorions verschwindet, wenn das Jodausscheidungsvermögen des letzteren nach einer gewissen Wartezeit verloren geht.

Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass JCN und auch BrCN in zwei "elektromeren" Formen[3] auftreten können. Die Halogene Jod und Brom in ihren Cyanverbindungen besitzen in einigen Lösungsmitteln eine positive, in anderen dagegen eine negative Ladung, entsprechend den folgenden Gleichungen:

$$J^{+\delta}\text{-CN} \rightleftharpoons J^{-\delta}\text{-CN} \qquad \text{(IV)}$$

$$Br^{+\delta}\text{-CN} \rightleftharpoons Br^{-\delta}\text{-CN} \qquad \text{(V)}$$

Eine derartige, aus dem elektrochemischen Verhalten festgestellte "Elektromerie" des JCN bzw. BrCN konnte nach den Literaturangaben[4] für das ClCN nicht bewiesen werden.

Um unseren Befunden eine theoretische Grundlage geben zu können, haben wir Versuche angestellt und als Arbeitshypothese die Existenz der Elektromerie auch für das ClCN im Sinne der Gleichung (VI) angenommen.

$$Cl^{+\delta}\text{-CN} \rightleftharpoons Cl^{-\delta}\text{-CN} \qquad \text{(VI)}$$

Wir glauben, dass die, beim Zusammengiessen von KCN-Lösung und frisch bereitetem (bromfreiem) Chlorwasser entstehende Verbindung von gelber Farbe, die auf Jodidionen oxydierend wirkt, mit anderen Worten die Verbindung, welche sich im Wasser mit gelber Farbe löst, die eine "elektromere" Form — und zwar die mit positiv geladenem Chlor — des Chlorcyans darstellt, welche aber in einer Zeitreaktion, vom Säuregrad und Temperatur des Reaktionsgemisches abhängig, in die zweite Form — die mit negativ geladenem Chlor — übergeht. Wir hofften mit reaktionskinetischen Versuchen in den recht verwickelten Reaktionsmechanismus der beschriebenen Erscheinungen Einblick zu erlangen. Es wurde schon gleich am Anfang dieser Versuche festgestellt, dass die Reaktion zwischen freiem Chlor und Cyanidion, ebenso wie die Umwandlung des gebildeten Chlorcyans im Sinne der Gleichung (V), sowie die Reaktion zwischen Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor und Jodidion, Zeitreaktionen sind. Da sich die Veränderung der recht schwachen gelben Farbe der — "gelbes Chlorcyan" enthaltenden — Lösung mit den uns zur Verfügung stehenden photometrischen Apparaten nicht verfolgen liess, wendeten wir uns der jodometrischen Methode zu, obwohl diese für uns, wie schon erwähnt, gewisse Schwierigkeiten mit sich brachte.

Literatur S. 151.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausführung der Versuche richtete sich nach dem pH-Wert und Temperatur der Reaktionsflüssigkeit. Demgemäss soll diese für einen jeden Fall einzeln angegeben werden.

Reaktionskinetische Messungen in 2.67 bzw. 1.73 N schwefelsauren Lösungen bei 22°. Die 50 ml betragende Lösung ist bezüglich auf Chlor 0.01 *N*, auf KCN dagegen 0.02 *N*. Besonders wichtig ist die Reihenfolge, in der die Lösungen eingefüllt werden. Die Versuche wurden in starkwandigen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel und kelchartig über den Stöpsel ragenden Hals (sogenannte **Buchböck**'sche Kolben mit Sperrflüssigkeit[5]) von etwa 500 ml Inhalt ausgeführt.

Zuerst wurde die berechnete Menge Wasser aus einer Bürette in den Kolben eingeführt, dann vorsichtig eine Ampulle mit genau 2 ml 0.4 *N* KCN-Lösung eingegleitet. Nun unterschichteten wir das Wasser aus einer Pipette genau mit 10.00 ml einer 13.45 *N* bzw. 8.65 *N* Schwefelsäure. Endlich wurde soviel frisch bereitetes Chlorwasser mit Hilfe des für solche Zwecke konstruierten Apparates* (Fig. 1.) zwischen Wasser und Schwefelsäure ge-

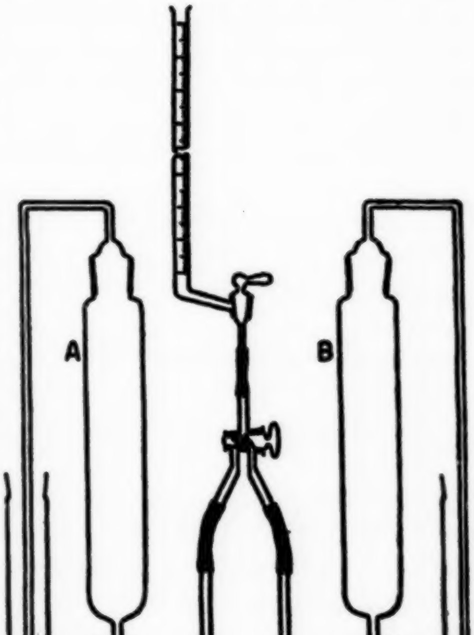


Fig. 1

---

* Die zum genauen Abmessen einer bestimmten Menge Chlor- bzw. Bromwasser dienende Vorrichtung (Fig. 1) besteht aus einem schlanken zylindrischen Behälter (von etwa 25 mm Durchmesser, 200 mm Höhe, und von einem Inhalt von etwa 150 ml) welcher unten in einen Glasrohr (mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 mm mit einem Glashahn (ev. Karlsruher-Hahn) endigt. Am oberen Teil des Behälters ist ein Aufsatz mit einer 200 mm langen, zweimal rechtwinklig genogenen Kapillarröhre angeschliffen. Der Behälter wird samt Ausflussrohr mit Chlorwasser luftblasenfrei gefüllt und mittels eines Kautschukrohres mit einer Feinbürette (auf 0.05 ml eingeteilt) verbunden. Bürette und Kautschukrohr sind luftblasenfrei mit gesättigter Kochsalzlösung (welche, um die Kapillaraktivität der Kochsalzlösung herunterzudrücken, 0.1-0.2 v/v % Alkohol enthält) beschickt. — Nun können mit Hilfe des Kapillaraufsatzes genaue Teile Chlor- bzw. Bromwasser ohne Titeränderung mit grosser Genauigkeit unter Wasser geschichtet werden. Wie die Stärke des Chlor- bzw. Bromwassers zu bestimmen ist, versteht sich von selbst. — Hat man zwei Behälter, so können Chlor- und Bromwasser durch Anwendung eines Y-Rohres oder Dreiweghahnes und verzweigten Kautschukrohres mit derselben Bürette nacheinander abgemessen werden.

Literatur S. 151.

schichtet, dass die insgesamt 50 ml betragende Lösung die Normalität 0.01 bezogen auf freies Chlor erreicht. — Der Kolben wurde nun in einem Thermostat auf die Temperatur 22° eingestellt und der Inhalt durch Umschwenken gemischt. Durch ein plötzliches starkes Schütteln konnte die KCN-Phiole unter gleichzeitiger in Gang Setzung einer Stoppuhr zerbrochen werden. Der Kolbeninhalt wurde eine genau gemessene Zeit hindurch im Thermostat geschüttelt. Während des Schüttelns wurde der Glasstopfen einigemal gelockert, damit sich die Flüssigkeit in dem Schliff erneuert. Nach Ablauf der bestimmten Reaktionsdauer wurde in den Kelch des Kolbens 10 ml 10%-ige KJ-Lösung und soviel 10%-ige $KHCO_3$-Lösung gegeben, dass der Kolbeninhalt bezogen auf H_2SO_4 normal wird. Durch Lockern des Kolbenstöpsels wird nun die Lösung aus dem Kelch in den Kolben gelassen, wodurch die zu messende Reaktion abgestellt wird. Im selben Moment wird auch die Reaktionsdauer auf der Stoppuhr abgelesen. Man wartet genau 20 Minuten. Erst jetzt wird das abgeschiedene Jod mit 0.01 *N*-er $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Verwendung von 10 Tropfen einer 1%-igen Stärkelösung[8] titriert. Allerdings liess sich bei dieser Arbeitsweise eine kleine oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes bemerken. Diese konnte aber empirisch korrigiert werden, in dem wir nach weiteren 20 Minuten den Mehrverbrauch an Thiosulfat feststellten, und diesen in Abzug brachten. (Dieser Wert wurde übrigens in mehreren "Leerversuchen" kontrolliert.)

Reaktionskinetische Messungen in Lösungen mit dem pH-*Wert 1.6, 2.2 und 9.1 bei 22°*. Das oben beschriebene Verfahren wurde mit der Abänderung verwendet, dass beim Abstellen der Reaktion 10%-ige KJ-Lösung und soviel 20%-ige Salzsäure in den Kelch des Kolbens gegeben wurde, dass der Kolbeninhalt bezüglich auf Säure "normal" wird.

Reaktionskinetische Messungen in Lösungen von verschiedenen pH-*Werten bei 0°*. Die Messungen wurden auf die oben beschriebene Weise aber bis zur Abstellung der Reaktion in einem Thermostat von 0° ausgeführt. Das Titrieren selbst erfolgte bei Zimmertemperatur.

Reaktionskinetische Messungen in Lösungen von verschiedenen pH-*Werten bei 38°*. Die noch nicht vermischte Flüssigkeit wurde in einem Thermostat auf 38° erwärmt, der Kolbenstöpsel gelockert, damit die ausgedehnte Luft entweichen kann. Erst jetzt wird die Flüssigkeit durch Umschwenken vermischt. Im übrigen verfährt man so, wie oben beschrieben.

Die mit den beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte, welche zum Teil zur rechnerischen Feststellung der Reaktionsordnung dienten, sind in den Tabellen I—XI zusammengefasst.

BESPRECHUNG DER RESULTATE

Aus den in Tabelle I zusammengestellten reaktionskinetischen Messungen, welche allerdings nur als Orientierungsversuche gelten, liess sich die Umwandlung des "gelben Chlorcyans" nach Überwindung einiger rechnerischer Schwierigkeiten

Literatur S. 151.

TABELLE I

Temperatur: 22°.

Gesamtvolum des Reaktionsgemisches ml	Anfangskonzentration N	Reaktionsdauer in Sekunden					
		30	60	120	300	480	720
		Verbrauch an 0.01 N $Na_2S_2O_3$ ml					
50 50	0.01 0.01	17.18 17.40	5.28 5.20	0.75 0.78	0.56 0.53	0.42 0.43	0.21 0.22
Berechnete Konzentration des $Cl^{+\delta}$-CN $N \cdot 10^{-5}$.		85.9 87.0	26.4 26.0	3.75 3.90	2.80 2.65	2.10 2.15	1.05 1.10

TABELLE II

Reaktion abgestellt		Reaktionskonstante (für Reaktion erster Ordnung) bei 22°
I nach Sek.	II nach Sek.	
120	300	$1.62 \cdot 10^{-3}$ $1.92 \cdot 10^{-3}$ $1.84 \cdot 10^{-3}$ $2.14 \cdot 10^{-3}$ M.-Wert: $1.88 \cdot 10^{-3}$
300	480	$1.60 \cdot 10^{-3}$ $1.47 \cdot 10^{-3}$ $1.29 \cdot 10^{-3}$ M.-Wert: $1.45 \cdot 10^{-3}$
120	720	$2.12 \cdot 10^{-3}$ $2.18 \cdot 10^{-3}$ $2.04 \cdot 10^{-3}$ $2.11 \cdot 10^{-3}$ M.-Wert: $2.11 \cdot 10^{-3}$
300	720	$2.33 \cdot 10^{-3}$ $2.22 \cdot 10^{-3}$ $2.20 \cdot 10^{-3}$ $2.09 \cdot 10^{-3}$ M.-Wert: $2.21 \cdot 10^{-3}$

als Reaktion erster Ordnung beschreiben (Tabelle II). Die Reaktionskonstante ändert sich mit dem Säuregrad und der Temperatur des Reaktionsgemisches, wie sich dies aus den kinetischen Versuchsdaten der Tabellen III, IV und V berechnen

Literatur S. 151.

liess. Die Änderung dieser Konstante bis pH = 0 ist klein, um in dem Bereiche von pH = 0—3 beträchtlich zuzunehmen. Über pH = 3 ist die Zunahme der Reaktionskonstante äusserst klein. (Vgl. hierüber die Tabellen VI, VII, VIII, Fig. 3).

Um uns in dem Tatsachenmaterial orientieren zu können, müssen wir zuerst sämtliche Reaktionen, welche sich im Reaktionsraum von dem Moment des Zusammenmischens von Chlorwasser und KCN-Lösung abspielen, überblicken. Die Reaktion zwischen Chlor und KCN stellt eine Stossreaktion dar, welche aber gleichzeitig temperatur- und pH-abhängig ist. Als Ursache der pH-Abhängigkeit kann angenommen werden, dass das Chlormolekül mit dem Cyanidion leichter als mit dem Blausäuremolekül zu reagieren vermag. Reaktionskinetische Versuche in dieser Richtung wurden zwar nicht ausgeführt, doch besteht die Möglichkeit

TABELLE III

Temperatur: 0°.

C_H *N*	Reaktion abgestellt		Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$--Lösung ml	
	I	II		
	nach Sek.	nach Sek.	I	II
1.73	510	600	0.58 0.58 0.60	0.47 0.48 0.46
$10^{-6.1}$	45	60	0.20 0.21	0.13 0.12 0.12

TABELLE IV

Temperatur: 22°.

C_H *N*	Reaktion abgestellt		Verbrauch 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$--Lösung	
			ml	
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II
2.67	240	480	0.56 0.56	0.34 0.35 0.35
1.73	210	300	0.58 0.59	0.49 0.48
$10^{-1.6}$	60	90	1.10 1.09	0.56 0.55
$10^{-2.2}$	45	60	1.00 1.00	0.65 0.65
$10^{-6.1}$	30	45	0.23 0.22	0.15 0.15

Literatur S. 151.

TABELLE V

Temperatur: 38°.

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung	
	I nach Sek.	II nach Sek.	ml	
			I	II
1.73	300	450	0.64 0.64 0.65	0.53 0.54 0.54

TABELLE VI

Temperatur: 0°.

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionskonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
1.73	510	600	$2.9 \cdot 10^{-5}$ $2.9 \cdot 10^{-5}$ $3.0 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{-5}$ $2.40 \cdot 10^{-5}$ $2.30 \cdot 10^{-5}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$ $2.10 \cdot 10^{-3}$ $2.57 \cdot 10^{-3}$ $2.71 \cdot 10^{-3}$ $2.48 \cdot 10^{-3}$ $2.95 \cdot 10^{-3}$ Mittelwert $2.46 \cdot 10^{-3}$
$10^{-6.1}$	45	60	$1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.05 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$ $6.0 \cdot 10^{-6}$ $6.0 \cdot 10^{-6}$	$2.87 \cdot 10^{-3}$ $3.41 \cdot 10^{-3}$ $3.41 \cdot 10^{-3}$ $3.20 \cdot 10^{-3}$ $3.73 \cdot 10^{-3}$ $3.73 \cdot 10^{-3}$ Mittelwert $3.39 \cdot 10^{-3}$

aus den Versuchsdaten der Tabelle IV darauf zu schliessen. Der Thiosulfatverbrauch erreicht nämlich in stark saurer Lösung nach längerer Wartezeit denselben Wert wie in weniger saurem Medium. Dies bedeutet bei graphischer Darstellung, dass der Wendepunkt der Kurve in weniger saurer Lösung viel schneller, als in stark saurer erreicht wird, wo übrigens auch freies Chlor Störungen hervorzurufen vermag.

Wie schon erwähnt, wäre zu erwarten, dass das Chlor mit dem KCN ein Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor liefert. Die reaktionskinetischen Versuche sprechen aber dagegen. Berechnet man nämlich durch Extrapolierung aus den Reaktionskonstanten (Tabelle VII) die Konzentrationen des auf Jodidion aktiven (gelben) Cl—CN (Tabelle X) auf die Zeit t = 0, was mit der Annahme, dass die Reaktion zwischen Chlor und KCN momentan verläuft, gleichbedeutend ist,

Literatur S. 151.

Temperatur : 22°.

TABELLE VII

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionskonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
2.67	240	480	$2.8 \cdot 10^{-5}$ $2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$ $1.75 \cdot 10^{-5}$ $1.75 \cdot 10^{-5}$	$2\ 08 \cdot 10^{-3}$ $2.08 \cdot 10^{-3}$ $1.96 \cdot 10^{-3}$ $1.96 \cdot 10^{-3}$ $1.96 \cdot 10^{-3}$ $1.96 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $1.99 \cdot 10^{-3}$
1.73	210	300	$2.9 \cdot 10^{-5}$ $2.95 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-5}$ $2.40 \cdot 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$ $2.10 \cdot 10^{-3}$ $2.06 \cdot 10^{-3}$ $2.29 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $2.08 \cdot 10^{-3}$
$10^{-1.6}$	60	90	$5.5 \cdot 10^{-5}$ $5.45 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$ $2.75 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$ $2.31 \cdot 10^{-2}$ $2.96 \cdot 10^{-2}$ $2.28 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $2.20 \cdot 10^{-3}$
$10^{-2.2}$	45	60	$5.0 \cdot 10^{-5}$ $5.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$ $3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$ $2.77 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $2.77 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3.1}$	30	45	$1.15 \cdot 10^{-5}$ $1.10 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$ $7.5 \cdot 10^{-6}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$ $2.85 \cdot 10^{-3}$ $2.55 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $2.75 \cdot 10^{-3}$

Temperatur: 38°.

TABELLE VIII

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionkonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
1.73	300	450	$3.20 \cdot 10^{-5}$ $3.20 \cdot 10^{-5}$ $3.25 \cdot 10^{-5}$	$2.65 \cdot 10^{-5}$ $2.70 \cdot 10^{-5}$ $2.70 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$ $1.26 \cdot 10^{-3}$ $1.13 \cdot 10^{-3}$ $1.13 \cdot 10^{-3}$ $1.13 \cdot 10^{-3}$ $1.13 \cdot 10^{-3}$ $1.36 \cdot 10^{-3}$ $1.23 \cdot 10^{-3}$ $1.23 \cdot 10^{-3}$ Mittelw: $1.20 \cdot 10^{-3}$

Literatur S. 151.

TABELLE IX

C_H N	Anfangskonzentration des $Cl^{+\delta}$-CN		
	bei 0° N	bei 22° N	bei 38° N
1.73	$9.55\cdot10^{-5}$ $8.45\cdot10^{-5}$ $10.67\cdot10^{-5}$ $11.85\cdot10^{-5}$ $10.61\cdot10^{-5}$ $13.48\cdot10^{-5}$ M.-W. $10.76\cdot10^{-5}$	$4.30\cdot10^{-5}$ $4.58\cdot10^{-5}$ $4.47\cdot10^{-5}$ $4.69\cdot10^{-5}$ $4.54\cdot10^{-5}$ $4.77\cdot10^{-5}$ M.-W. $4.56\cdot10^{-5}$	$4.66\cdot10^{-5}$ $4.48\cdot10^{-5}$ $4.62\cdot10^{-5}$ $4.58\cdot10^{-5}$ M.-W. $4.50\cdot10^{-5}$
$10^{-9.1}$	$3.64\cdot10^{-5}$ $4.64\cdot10^{-5}$ $4.21\cdot10^{-5}$ $5.35\cdot10^{-5}$ M.-W. $4.46\cdot10^{-5}$	$2.70\cdot10^{-5}$ $2.36\cdot10^{-5}$ $2.47\cdot10^{-5}$ $2.62\cdot10^{-5}$ $2.51\cdot10^{-5}$ M.-W. $2.53\cdot10^{-5}$	

so finden wir, dass sich nur ein winziger Bruchteil des ursprünglich vorhandenen Chlors in gelbes Chlorcyan umgewandelt hat. Diese Menge ändert sich wie eine pH-Funktion nach einer Maximumkurve (Fig. 4) und vermindert sich mit der Temperaturerhöhung (Tabelle IX, Fig. 2). Es kann also mit Recht angenommen werden, dass in der Stossreaktion zweierlei Reaktionsprodukte entstehen, und zwar ein Chlorcyan, welches das Jodidion zu oxydieren vermag und ein zweites, welches dies nicht tut.

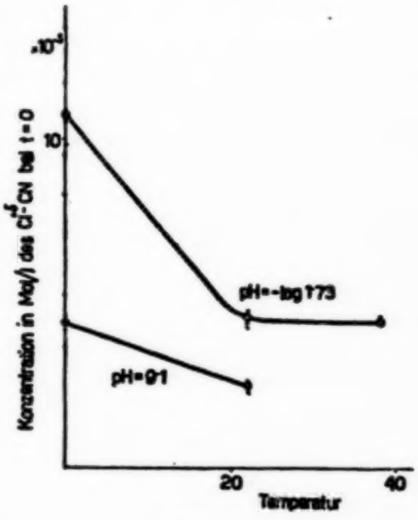


Fig. 2

Bevor wir die von uns aufgestellte Theorie besprechen, wollen wir das gesamte Beweismaterial nochmals überblicken.

Für die Annahme des Chlorcyans mit positivem Chloratom sprechen folgende Beobachtungen:

1. Beim Zusammengiessen von Chlorwasser und KCN-Lösung nimmt die Reaktionsflüssigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert eine gelbliche bis gelbe Farbe an, welche aber ebenfalls in Abhängigkeit vom pH bald verschwindet. Im selben Masse nimmt auch das Jodid-oxydierende Vermögen der Lösung ab.

2. Die Reaktion zwischen freiem Chlor und Jodidion ist eine momentane, die zwischen Bromcyan und Jodidion dagegen eine Zeitreaktion. Wie diesbezügliche

Literatur S. 151.

TABELLE X

C_H N	2.67	1.73	$10^{-1.8}$	$10^{-2.8}$	$10^{-9.1}$
Anfangskonzentration (t=o) des $Cl^{+\delta}$-($N \cdot 10^{-3}$	4.61 4.61 4.48 4.48 4.48 4.48	4.30 4.50 4.46 4.69 4.37 4.58 4.77	21.01 21.78 17.82 23.18 20.39 20.58 21.20 21.98 21.59 20.58	17.39 17.39	2.70 2.47
Mittelwert:	4.52	4.52	21.01	17.39	2.58

Versuche zeigten, kann die Reaktion zwischen freiem Chlor und KCN zeitlich verfolgt werden, wie auch das gelbliche bis gelbe Reaktionsprodukt nicht augenblicklich aus dem KJ Jod freimacht.

3. Nun ergibt sich die Frage, ob die erwähnte Jodausscheidung nicht etwa durch das noch nicht gebundene Chlor verursacht wurde. Dagegen sprechen aber die folgenden Beobachtungen:

a. Wird die Jodausscheidung als eine Zeitreaktion graphisch dargestellt, so erhält man eine kurve mit einer ausgeprägten Brechung. Diese Tatsache spricht

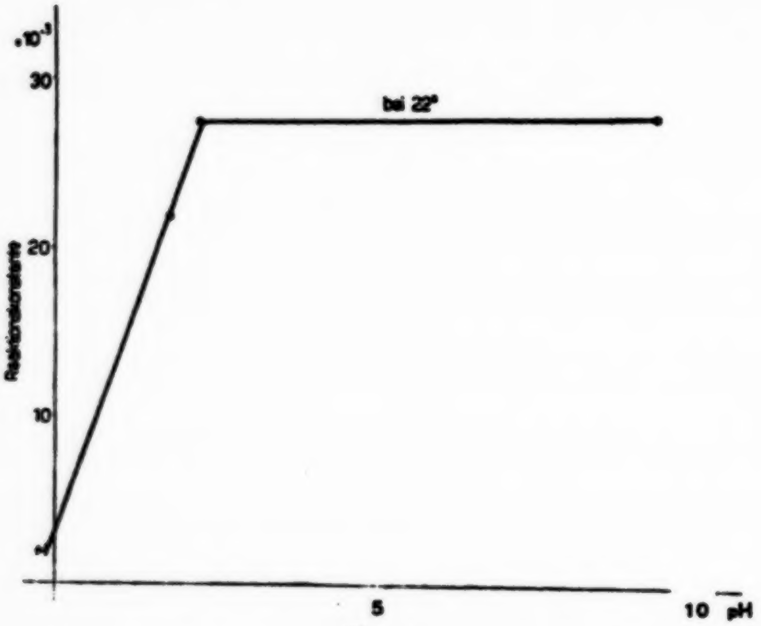


Fig. 3

Literatur S. 151.

allerdings dafür, dass es sich in diesem Fall nicht etwa um eine alleinige Reaktion handelt.

b. Die bei 0° und 22° bestimmten Reaktionskonstanten unterscheiden sich voneinander. Die Konstante bei 0° ist grösser als bei 22°, obwohl sich die Konzentration der auf Jodide aktiven Stoffe in den gleichen Zeitabständen bei 0° grösser als bei 22° erwiesen hat. (Vgl. Tabellen III, IV, VI, VII).

4. Für das jodidaktive "gelbe Chlorcyan" spricht endlich auch die Überlegung, dass in der Reaktion zwischen Chlor und Cyanidion Chloridion entsteht, das sein Elektron von seinem Chlorpartner in dem Chlormolekül gewonnen hat.

Um die beschriebenen Erscheinungen zu erklären bedienten wir uns der folgenden Arbeitshypothese. Die Bindung in dem Cl-CN-Molekül ist homöopolarer Art. Die Verteilung der an der Bindung teilnehmenden Elektronen ist keine statische. Die relative Anordnung dieser Elektronen um die Atomkerne ändert sich also ständig. Um ein noch anschaulicheres Bild zu gewinnen, soll die Anordnung der Schwerpunkte der Elektronen anstatt der Elektronen selbst betrachtet werden. Ist die Elektronenaffinität der Atome eines beliebigen Moleküls die gleiche*, so nimmt der Schwerpunkt der an der Bindung beteiligten Elektronen eine symmetrische Lage zwischen den Atomkernen ein. Ist aber die Elektronenaffinität der Atome verschieden, so verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronen in den Raumteil jenes Atomkernes, welcher die grössere Elektronenaffinität besitzt. Somit erhält der letztere eine gewisse negative Ladung im Vergleich zu dem anderen.

Wir wollen nun zeigen, wie sich diese Theorie auf das Cl-CN anwenden lässt. In diesem Fall besitzt das Chlor die grössere Elektronenaffinität. Der Schwerpunkt der Bindungselektronen befindet sich demzufolge in dem Raumteil des Atomkernes vom Chlor. Da sich aber bei der Bildung des Cl-CN-Moleküls auch Chloridion bildet, welches das dazu nötige Elektron von dem zweiten Atom des Chlormoleküls bezieht, muss sich notwendigerweise — wenn auch intermediär — ein Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor bilden, welches sich aber im Sinne unserer Theorie in einer Zeitreaktion in die stabile Form umzuwandeln strebt, wo das Chlor im Vergleich zu dem Cyan eine negative Ladung trägt. Diese Umwandlung lässt sich als eine Reaktion erster Ordnung beschreiben. Allerdings wurde die ganze Erscheinung unsererseits nur vom Standpunkt des Chlors betrachtet. Man könnte die vorübergehende jodausscheidende Eigenschaft des Chlorcyans auch durch die isomere Umwandlung des Cyans im Cl-CN-Molekül interpretieren (P. ENDRÖI), obwohl nach den Literaturangaben die Halogencyanide keine Ionenverbindungen sind und daher keine *iso*Cyangruppe enthalten. Dies würde aber von unserem Standpunkte nichts sagen, da uns nur der Umstand interessiert, ob sich bei der Bildung des auf Jodide aktiven Chlorcyans der Schwerpunkt der Elektronen in dem Raumteil des Chlors oder des Cyans befindet.

---

*) Einfachheitshalber soll hier ein aus zwei Atomen bestehendes Molekül besprochen werden.

Literatur S. 151.

Nach unserer Auffassung schwingt der Schwerpunkt der Elektronen und kann nur nach Aufnahme einer bestimmten Aktivierungsenergie das durch die Anziehungskraft der Atome bedingte Potential überwinden. Gelangt nun der Schwerpunkt durch die Mitte der Verbindungslinie des idealisierten Moleküls, so bildet sich die stabile Form des Moleküls aus, in welcher das Chlor nicht mehr an Elektronenmangel leidet. Dies hat zur Folge, dass sich die jodausscheidende Eigenschaft des Chlorcyans aufhebt.

Es wird nun von Interesse sein, wie sich die pH-Abhängigkeit der jodausscheidenden Eigenschaft des Chlorcyans und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante interpretieren lässt.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktionskonstante lässt sich mit unserer Theorie folgendermassen erklären. Da die CN-Gruppe eine dreifache Bindung enthält, so ist sie im Stande fremde Moleküle und Ionen in starkem Masse zu assoziieren. Ist die Wasserstoffionenkonzentration gross, so wird die CN-Gruppe von Hydroxoniumionen umgeben. Dies hat nun zur Folge, dass der Elektronenschwerpunkt nur schwer in den Raumteil des zweiten Atoms verschoben werden kann. Deshalb weist die Reaktionskonstante einen kleineren Wert auf, wenn der pH-Wert sich verkleinert. Steigt dieser an, so vermindern sich die Hydroxoniumionen; die Solvathülle der Cyangruppe wird also grösstenteils aus Wassermolekülen bestehen, die allenfalls ein kleineres Hindernis für die Verschiebung des Elektronenschwerpunktes bedeuten. Demzufolge wird auch die Reaktionskonstante grösser. Die Versuche zeigten aber gleich, dass die sprunghafte Erhöhung der Reaktionskonstante später etwas nachliess. Dies war übrigens zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit der Elektronenschwerpunktsverschiebung mit dem Ansteigen der Hydroxylionenkonzentration zunimmt.

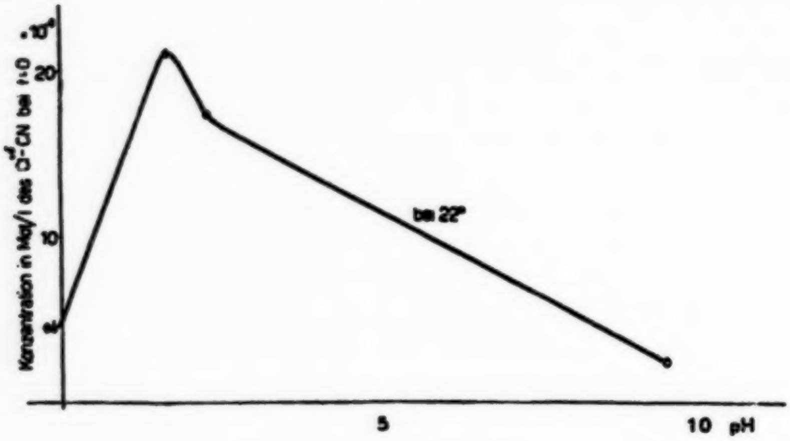


Fig. 4

Literatur S. 151.

Es bedarf weiters einer Erklärung, warum sich die pH-abhängige Konzentration des "gelben Cl—CN" als eine pH-Funktion graphisch als eine Maximumkurve (Fig. 4) darstellen liess, wenn die Konzentrationswerte durch Extrapolation auf t = 0 berechnet wurden. Wir sind der Meinung, dass bei pH = 1 das HCN-Molekül durch Hydroxoniumionen umgeben wird, wodurch sich ein positiv geladenes Assoziat bildet, was allerdings die Ausbildung eines grösseren Assoziats verhindert. Da die Reaktion zwischen Chlor und HCN eine Stossreaktion darstellt, so ist die Möglichkeit gegeben, dass das Chlormolekül ganz in die Nähe des HCN-Moleküls gelange. Ist dies der Fall, so ist eine grössere Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass das Chloratom beim Zusammenstoss mit dem HCN den Elektronenschwerpunkt zu sich hinüberzieht.

Erhöht sich die Reaktionskonstante, so entsteht auf einmal mehr Cl—CN (mit negativem Chlor). Das bedeutet nach unserer Theorie, dass sich in diesem Fall grössere Assoziate bilden können, welche dann schon im Stande sind zu verhindern, dass das Chloratom im Moment der Bildung des Chlorcyans den Elektronenschwerpunkt in seinen Wirkungsraum hinüberzieht.

Sinkt die Wasserstoffionenkonzentration, so sinkt auch die berechnete Anfangskonzentration des "gelben Cl—CN". Die Ursache dieser Erscheinung ist nach unserer Meinung in dem Umstand zu suchen, dass sich bei höheren pH-Werten Cyanidionen bilden, und der Energiebedarf der Reaktion zwischen Chlor und Cyanidion viel kleiner als zwischen Chlor und HCN ist. Somit kann ein grösserer Anteil der kinetischen Energie zum gegenseitigen Annähern des Chlors bzw. Cyanidions verwendet werden und demzufolge entsteht weniger positives Chlor enthaltendes (gelbes) Cl-CN.

Wie die diesbezüglichen Versuche zeigten (Tabelle XI, Fig. 5), sinkt die Reaktionskonstante mit steigender Temperatur. Um dies zu erklären, könnte man glauben, dass es sich hier um vorgelegte Gleichgewichte handelt. Da aber die Aktivierungsenergie mit der Temperaturerhöhung zunimmt, müsste man annehmen, dass sich zu der exothermen Reaktionswärme des vorgelegten Gleichgewichtes noch Dissoziationsenergien addieren. In unserem Fall könnte nur die Dissoziationsenergie des "gelben Cl—CN" in Frage kommen. Eine derartige Dissoziation wäre aber mit der Bildung von positiv geladenen Chlorionen verbunden, welche mit den Chloridionen Chlormoleküle liefern

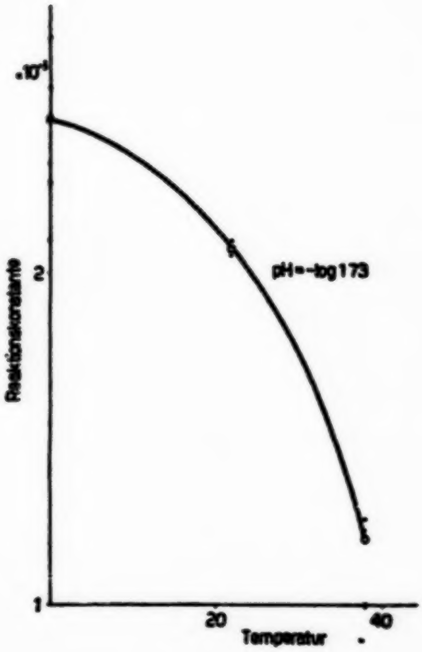


Fig. 5

Literatur S. 151.

TABELLE XI

Temperatur	0°	22°	38°
Reaktionskonstante	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$

würden. Die Chlormoleküle würden dann schon in der geschilderten Weise unter Bildung von Cl—CN weiter reagieren, was mit der Erhöhung der Reaktionskonstante verbunden wäre. Unsere Versuche sprechen aber dagegen.

Nach unserer Theorie lässt sich die Abnahme der Reaktionskonstante damit erklären, dass der Abstand zwischen den Atomen unseres Modellmoleküls zunimmt und sich damit die Wahrscheinlichkeit des Hinüberziehens des Elektronenschwerpunktes sehr vermindert.

Wir wollen schliesslich nicht versäumen, die jodausscheidende Eigenschaft und Entropie der Halogencyanide, das Dicyan inbegriffen, in einer kleinen Aufstellung zu vergleichen (Tabelle XII).

TABELLE XII

Entstehungsbedingungen		Elektromerie in wässriger Lösung	Jodausscheidende Eigenschaft	Entropie
Cl-CN	in saurer und in schwach alkalischer Lösung	temperatur- und PH-abhängig, vorübergehend	temperatur- und PH-abhängig, vorübergehend und klein	54.72
CN-CN			verschwindend klein	57.90
Br-CN	in saurer und in schwach alkalischer Lösung	nur in nicht wässriger Lösung nachweisbar	quantitativ, zeitlich verfolgbar; von Säuregrad u. Jodidkonzentration abhängig	58.26
J-CN	nur in schwach alkalischer Lösung	nur in nicht wässriger Lösung nachweisbar	in saurer Lösung momentan und quantitativ	60.76

Zusammenfassend kann nun für die Praxis der Bromidbestimmung über BrCN folgendes gesagt werden. Die Reagenzien, besonders das Chlorwasser, sollen unbedingt bromfrei sein. Das aus dem Handel bezogene flüssige Chlor, ebenso wie die Salzsäure, ist fast immer brom- bzw. bromidhaltig. Die Oxydation des

Literatur S. 151.

Bromidions zu BrCl soll vorteilhaft in auf Methylrot eben schwach saurem Medium (pH 3—4) ausgeführt werden. Eine 0.3—0.5 %-ige Borsäurelösung ist besonders zu empfehlen. Eine schwach saure Lösung ist aus zwei Gründen zu wählen. In saurer Lösung ist die bis zu Bromatbildung[7] schreitende Oxydation, ebenso wie die Hydrolyse des gebildeten Bromcyans

$$BrCN + 2\ OH^- = Br^- + CNO^- + H_2O \tag{VII}$$

nicht zu befürchten. Unter diesen Umständen wird die Gefahr der Bildung von auf Jodide aktivem „gelben Chlorcyan" durch eine kurze Wartezeit von zwei Minuten völlig behoben. Es ist allenfalls ratsam während dieser Zeit das Reaktionsgemenge öfters zu schütteln, damit das in dem Dampfraum befindliche BrCl bzw. Cl_2 durch das KCN völlig gebunden werde.

ZUSAMMENFASSUNG

In dem jodometrischen Bromidbestimmungsverfahren über BrCN von E. Schulek entsteht in Abhängigkeit von Temperatur und pH ClCN, welches nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe und seine jodid-oxydierende Eigenschaft verliert. Die Verfasser haben reaktionskinetische Versuche angestellt und nachgewiesen, dass die Bildung von gelbem Chlorcyan, wie auch die Reaktion zwischen diesem und dem Jodidion als monomolekulare Stossreaktionen aufzufassen sind. Das gelbe Chlorcyan stellt diejenige "elektromere Form" mit positiv geladenem Chlor des Chlorcyans dar, welche bisher nicht festgestellt werden konnte. Aus den kinetischen Versuchen liess sich berechnen, dass die Reaktionskonstante (Entstehung des Chlorcyans mit positiver Ladung) mit steigender Temperatur und pH-Erhöhung sinkt.

SUMMARY

It has been observed that in E. Schulek's method for the iodometric determination of bromide via BrCN, ClCN is formed depending on the temperature and the pH. The yellow colour of the latter, and also its ability to oxidize iodide, disappear after a short while. Reaction-kinetic experiments have shown that the formation of yellow cyanogen chloride and its reaction with iodide ion is to be considered as a monomolecular collision reaction. Yellow cyanogen chloride represents the hitherto not observable "electromeric" form of ClCN in which the chlorine has a certain amount of positive charge ($Cl^{+\delta}$-CN).

RÉSUMÉ

Nous avons observé, dans la méthode de dosage iodométrique des bromures d'après E. Schulek, la formation intermédiaire de ClCN, suivant la température et le pH; il perd peu à peu sa coloration jaune et son pouvoir d'oxyder les iodures. Des expériences ont montré que la formation de ClCN jaune et sa réaction avec les iodures doivent être considérées comme réactions de collisions monomoléculaires. Le ClCN jaune constitue la forme "électromère" (pas encore observée jusqu'à présent) dans laquelle le chlorure possède une certaine charge positive. Nous avons trouvé par le calcul que la constante de la réaction (formation de ClCN à charge positive) diminue avec l'élévation de température et de pH.

LITERATUR

[1] *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 74.
[2] *Z. anorg. Chem.*, 144 (1925) 75.
[3] *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3) 22, Sect. , (1928) 323.
[4] Varthes Migrdichian, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, Reinhold, New York 1948, p. 98.
[5] *Z.anal. Chem.*, 108 (1937) 387.
[6] *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 90.
[7] *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 662, 665.

Eingegangen den 10. Juli 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

IX. DIE BESTIMMUNG VON QUECKSILBER

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH *

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz, (Vorstand Prof. Dr. A. MUSIL) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Als letztes Metall der Schwefelwasserstoffgruppe[1] wurde die quantitative Fällbarkeit des Quecksilbers als Sulfid mittels Thioacetamid untersucht.

Da das Quecksilbersulfid ähnlich den Arsensulfiden ausserordentlich schwer löslich ist, bietet die Sulfidfällung eine sichere Möglichkeit, dieses Metall aus Lösungen quantitativ abzuscheiden. Von den 2 Wertigkeitsstufen kommt hier nur die höhere in Frage; einwertiges Hg-Ion ergibt infolge der Unbeständigkeit des Hg(I)-sulfides ein Gemisch von HgS und metallischem Quecksilber.

Bemerkenswert bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff ist die Bildung einer Zwischenverbindung ($Hg_3S_2Cl_2$), die bei höheren Säurekonzentrationen beständig ist und auch zur Auswage gebracht werden kann (DRUSCHKE[2]), sowie das Auftreten von verschiedenen Modifikationen des HgS. Bezüglich dieser und weiterer Einzelheiten sei, da zwischen der Fällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Thioacetamid keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen, auf das zusammenfassende Werk von E. BRENNECKE[3] hingewiesen.

Obwohl zur quantitativen Abscheidung des HgS hohe Säurekonzentrationen zulässig sind, (die Flüchtigkeit des $HgCl_2$ kann durch Zusatz von Cl-Ionen herabgesetzt werden) sind, wenn direkte Auswage geplant ist, nur geringe Aciditäten zulässig, da mit steigendem Säuregehalt die Überwerte der Auswagen stark zunehmen und einige Prozente erreichen können (FENIMORE UND WAGNER[4]). Diese Plusfehler treten auch bei Anwendung von Thioacetamid in ungefähr dergleichen Höhe auf.

Auf eine Besonderheit, wie sie bei der Fällung von Kupfer auftritt, sei noch hingewiesen. Thioacetamid bildet mit Quecksilber (II) in saurer Lösung bei Anwesenheit von Cl-Ionen einen Niederschlag von schön ausgebildeten weissen Kristallnadeln der Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2$ Thioacetamid (vergl. ISHIKAWA[5]). Diese Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von HgS.

---

* Die Arbeiten I-IX sind das kurz gefasste Ergebnis der von H. JAKOBLJEVICH im Juni 1950 an der Universität Graz eingereichten Doktor-Dissertation.

Literatur S. 156.

Eine Verwendung dieses Niederschlages zu analytischen Zwecken — ein günstiger Umrechnungsfaktor wäre zu erwarten gewesen — scheiterte vor allem an seiner Zersetzlichkeit, sowie an der beträchtlichen Löslichkeit.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. Lösungen

a. Als Fällungsreagens wurde Thioacetamid 2 %ig in Wasser verwendet. Zur Fällung von 10 mg HgS werden theoretisch 0.167 ml dieser Lösung gebraucht.

b. $HgCl_2$ *p.a.* wurde eingewogen, in Wasser gelöst und auf bekanntes Volumen gebracht. Der Titer dieser Lösung wurde durch Fällen als Hg_2Cl_2 und als Anthranilat überprüft.

c. $HgSO_4$ *p.a.* wurde eingewogen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf bekanntes Volumen aufgefüllt. Der Gehalt der Lösung wurde durch Fällen als Anthranilat und als Sulfid nach der Methode von VOLHARD[6] auf Übereinstimmung geprüft.

d. $Hg(NO_3)_2$ wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Wasser verdünnt, sodass die so erhaltene Lösung an HNO_3 *ca.* 0.5 *N* war. Der Titer wurde durch Fällung als Anthranilat und als Sulfid nach der Methode von VOLHARD[6] bestimmt.

Die Bemessung der Probelösungen erfolgte mittels Pipetten.

2. Fällung aus salzsaurer Lösung

Versetzt man eine salzsaure Quecksilber(II)-lösung mit Thioacetamid, so entsteht sofort eine weisse Trübung, die in die oben beschriebene Anlagerungsverbindung übergeht. Beim Erwärmen bildet sich eine gelbe Fällung, die sich nach kurzer Zeit schwarz färbt und zusammenballt. Man erhitzt nun bis zum Sieden und nimmt von der Flamme. Nach einigen Minuten hat sich der Niederschlag abgesetzt und kann filtriert werden (A2-Porzellanfiltertiegel). Gewaschen wird mit heissem Wasser bis das Filtrat keine Cl'-Reaktion zeigt. Nach dem Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz wird zur Auswage gebracht.

Wie oben erwähnt, erhält man auf diese Weise stets Überwerte, die mit steigender HCl-Konzentration zunehmen, wie aus Tabelle I zu ersehen ist. Aus diesem Grunde wird die Sulfidfällung am besten aus an HCl *ca,* 0.2 *N* Lösung durchgeführt.

Der Überwert beträgt hier im Durchschnitt 0.6 %, was durch Anwendung eines Korrekturfaktors ausgeglichen werden kann (vergl. BÖTTGER[7]). In Tabelle II sind die so erhaltenen Werte (mit und ohne Korrektur) angegeben.

Die korrigierten Werte schwanken im Durchschnitt maximal um ± 0.3 %.

Die Abscheidung des Quecksilbers aus stark saurer Lösung (*ca.* 7 *N* HCl) als gelbes Sulfochlorid, wie DRUSCHKE[2] vorgeschlagen hat, wurde erprobt. Hier zeigte sich aber das interessante Verhalten des $Hg_3S_2Cl_2$, sich bei überschüssigem

Literatur S. 156.

TABELLE I

BESTIMMUNG DES Hg ALS SULFID MITTELS THIOACETAMID IN ABHÄNGIGKEIT VON DER HCl-KONZENTRATION

HCl-Konz. *N*	HgS in mg		Differenz in	
	gegeben	gefunden	mg	%
0.0	100.0	100.3	+0.3	+0.30
		100.1	+0.1	+0.10
0.25	100.0	100.5	+0.5	+0.50
		100.7	+0.7	+0.70
0.5	100.0	100.8	+0.8	+0.80
		100.9	+0.9	+0.90
1.0	100.0	100.9	+0.9	+0.90
		101.2	+1.2	+1.20

TABELLE II

FÄLLUNG DES Hg MITTELS THIOACETAMID ALS SULFID AUS 0.2 *N* HCl, AUSGEWOGEN NACH DEM TROCKNEN BEI 110° C, 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 5.000 mg HgS; a. DIREKTE AUSWAAGE, b. AUSWAAGE KORRIGIERT UM -0.6%

HgS in mg			Differenz in		
gegeben	gefunden		mg (a)	%	
	a	b		a	b
25.0	25.2	25.0	+0.2	+0.80	±0.00
	25.1	24.9	+0.1	+0.40	—0.40
50.0	50.3	50.0	+0.3	+0.60	±0.00
	50.4	50.1	+0.4	+0.80	+0.20
100.0	100.5	99.9	+0.5	+0.50	—0.10
	100.7	100.1	+0.7	+0.70	+0.10
150.0	151.3	150.4	+1.3	+0.87	+0.27
	150.9	150.0	+0.9	+0.60	±0.00
250.0	251.7	250.2	+1.7	+0.68	+0.08
	251.8	250.3	+1.8	+0.72	+0.12
500.0	504.2	501.2	+4.2	+0.84	+0.24

Thioacetamidzusatz unter Bildung von HgS zu zersetzen. Setzt man aber einen, nur geringen Überschuss an Thioacetamid zu, so tritt diese Erscheinung nicht auf und das Sulfochlorid kann zur Auswage gebracht werden. Daher kommt, da bei Analysen die Quecksilbermenge meist nicht genau bekannt ist, diese Art der Fällung bei Verwendung von Thioacetamid kaum in Betracht.

3. Fällung aus schwefelsaurer Lösung

Bei Zugabe von Thioacetamid zu einer warmen, schwefelsauren Lösung von

Literatur S. 156.

Hg(II)-sulfat entsteht sofort eine Trübung, die unmittelbar in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht. Das Sulfid wird (besonders bei kleinen Niederschlagsmengen) während des nun folgenden Erhitzens braunrot bis rot — es tritt Umwandlung in Zinnober ein — was aber auf die Auswage keinen Einfluss hat. Nach dem Filtrieren, Waschen mit heissem Wasser und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wird gewogen. Man erhält auch hier erhöhte Werte, deren Plusfehler, aus an Schwefelsäure *ca.* 0.5 *N* Lösung gefällt, im Durchschnitt wieder 0.6 % beträgt. Auch hier hat ein Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff nicht den gewünschten Erfolg. Tabelle III zeigt die erhaltenen Werte auf.

TABELLE III

FÄLLUNG DES Hg MITTELS THIOACETAMID AUS 0.5 *N* H_2SO_4 ALS SULFID, AUSGEWOGEN NACH DEM TROCKNEN BEI 110° C; 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 5.000 mg HgS. a. DIREKTE AUSWAAGE, b. AUSWAAGE KORRIGIERT UM -0.6 %

HgS in mg			Differenz in		
gegeben	gefunden		mg	%	
	a	b		a	b
25.0	25.1	25.0	+0.1	+0.40	±0.00
	25.1	24.9	+0.1	+0.40	—0.40
50.0	50.3	50.0	+0.3	+0.60	±0.00
	50.2	49.9	+0.1	+0.20	—0.20
100.0	100.5	99.9	+0.5	+0.50	—0.10
	100.7	100.1	+0.7	+0.70	+0.10
125.0	125.7	124.9	+0.7	+0.56	—0.08
	126.0	125.2	+1.0	+0.80	+0.16
150.0	151.3	150.4	+1.3	+0.87	+0.27
	151.1	150.2	+1.1	+0.73	+0.13
250.0	252.0	250.5	+2.0	+0.80	+0.20
500.0	504.1	501.1	+4.1	+0.80	+0.22

Die korrigierten Werte zeigen auch hier eine Höchstschwankungsbreite von 0.3%. Dieser prozentuell gleichmässige Überwert berechtigt auch hier die Anwendung eines Korrekturfaktors.

4. Fällung aus salpetersaurer Lösung

Über die Fällung aus diesem Medium liegen nur wenige Arbeiten vor. Bei Zugabe von Thioacetamid zur an HNO_3 *ca.* 0.5 *N* Hg(II)lösung tritt sofort eine weisse Trübung auf, die sehr schnell über eine gelbe Fällung in schwarzes Sulfid übergeht. Beim alsbaldigen Sieden färbt sich auch hier der Niederschlag rötlich. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben angegeben. Die erhaltenen Werte zeigen auch hier die Tendenz zu Überwerten, die in ungefähr der gleichen Höhe liegen wie bei den oben angeführten Fällen. Es wurde daher von der Anführung einer Tabelle Abstand genommen.

Literatur S. 156.

Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anbringung der Korrektur von -0.6 % nur für die angeführten Säurekonzentrationen Geltung hat; und zwar HCl *ca.* 0.2 *N*, H_2SO_4 und HNO_3 *ca.* 0.5 *N*.

5. *Fällung nach* VOLHARD *modifiziert*

Diese besonders für Trennungen wichtige Abscheidungsart wurde genau nach der Vorschrift[8] durchgeführt, nur wurde statt des Ammonsulfides Thioacetamid in ammoniakalischer Lösung verwendet. Thioacetamid hat den Vorteil, dass keine Polysulfidbildung zu befürchten ist. Die erhaltenen Niederschläge ergaben stets beträchtliche Überwerte, die durch das Thioacetamid selbst verursacht werden dürften. Es ist also der Niederschlag zu lösen und nochmals aus saurer Lösung zu fällen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Fällung des Quecksilbersulfides mittels Thioacetamide aus saurer und alkalischer Lösung untersucht. Das aus saurer Lösung gefällte HgS zeigt stets Überwerte, die durch Anwendung eines Korrekturfaktors ausgeglichen werden können. Bei Fällung aus alkalischer Lösung ist direkte Auswage unzulässig.

SUMMARY

The precipitation of mercuric sulphide by means of thioacetamide from acid and alkaline solutions has been studied. The precipitation of HgS from acid solutions always gives too high values which can be corrected by an empirical factor. Precipitation from alkaline solutions does not allow direct weighing.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la précipitation du sulfure de mercure, au moyen de thioacétamide, en solutions acide et alcaline. Les résultats obtenus en solution acide sont trop forts, on peut utiliser un facteur de correction. La précipitation en solution alcaline ne permet pas une pesée directe.

LITERATUR

[1] I. bis VIII. dieser Reihe siehe H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247, 351, 356, 482, 486, 602, 606; 5 (1951) 60.
[2] K. DRUSCHKE, Dissert. Leipzig 1925, durch 3, S. 6.
[3] E. BRENNECKE, *Schwefelwasserstoff in der quant. Analyse*, F. Enke, Stuttgart 1939.
[4] E. P. FENIMORE UND E. C. WAGNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2453.
[5] S. ISHIKAWA, *Chem. Ztb.*, (1928), I. 1765.
[6] J. VOLHARD, *Ann. Chem.*, 255, (1889) 252.
[7] W. BÖTTGER, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 421.
[8] F. P. TREADWELL, *Lehrbuch der anal. Chemie*, *II*, 138.

Eingegangen den 26. August 1950

A STUDY OF THE LEAD CHLOROFLUORIDE METHOD FOR FLUORIDE ION

by

J. H. SAYLOR, C. H. DEAL JR., MARY ELLEN LARKIN,
MARY ELLEN TAVENNER, AND W. C. VOSBURGH

Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina (U.S.A.)

In the determination of fluorine in organic compounds in this laboratory the lead chlorofluoride method has usually given results of a lower degree of precision than desired, and a further examination of the method was undertaken.

By the Winkler method as modified by Hoffman and Lundell[2] eleven determinations gave a mean of 45.69% F when the gravimetric procedure was used, and twelve a mean of 46.63% by the volumetric procedure, as compared with the theoretical 45.24%. By the method of Kapfenberger[3] with the chloride determined volumetrically twelve determinations gave a mean of 44.91%. While the precision was greater than the accuracy in each case, it was not satisfactory.

Analysis of precipitates formed by different methods showed that the composition varied enough in some cases to cause serious errors. Lead chlorofluoride was precipitated by various procedures from solutions containing a known weight of pure sodium fluoride prepared by the method of Reynolds and Hill[5]. Fluorine was determined spectrophotometrically in the filtrate and wash water and the precipitate assumed to contain the remainder of the total fluoride. The chloride and lead contents were determined by the Volhard method and as sulfate, respectively. Six precipitation methods were tried, and the results are given in Table I. Methods 1, 2 and 3 were those of Hoffman and Lundell, Kapfenberger, and Hawley[1], respectively. In Method 4 the sodium fluoride solution, 1.000 mg of fluorine in 75 ml, was added slowly to a mixture of 200 ml of saturated lead chloride solution, 0.5 ml of 1 *M* hydrochloric acid, and 25 ml of water, and the precipitate allowed to digest for four hours. In Method 5 the sodium fluoride solution was mixed with 6.8 ml of 1 *M* ammonium chloride solution and 0.5 ml of 1 *M* hydrochloric acid solution, then 13.6 ml of 1 *M* lead nitrate solution was added slowly and the precipitate allowed to digest for four hours. Method 6 was like Method 5 except that the lead nitrate solution was added to the sample first and the ammonium chloride last. Table I shows that none of the methods gave ratios of lead to fluorine or chlorine to fluorine as near to unity as desirable. Method 3 was the best, with an average chlorine to fluorine ratio 3 parts in 1000 too high, but with an average deviation in the ratio of lead to fluorine of 5 parts in 1000.

References p. 159.

TABLE I

COMPOSITION OF LEAD CHLOROFLUORIDE
WITH VARYING CONDITIONS OF PRECIPITATION

Method	Number of determinations	$\frac{\text{g-atoms Pb}}{\text{g-atoms Cl}}$	$\frac{\text{g-atoms Pb}}{\text{g-atoms F}}$
1	4	1.037 ± 0.004	1.010 ± 0.008
2	3	1.203 ± 0.003	0.981 ± 0.016
3	4	1.001 ± 0.002	1.004 ± 0.005
4	8	0.992 ± 0.008	0.948 ± 0.010
5	2	1.002 ± 0.003	0.994 ± 0.005
6	2	1.003 ± 0.003	0.987 ± 0.004

Another series of experiments was made in which 0.01 mole of sodium fluoride and varying amounts of sodium chloride were dissolved in about 100 ml of hot water in platinum and a solution of 0.0033 mole of lead nitrate added slowly with stirring. After digestion the pricipitates were separated and dried and lead and chloride were determined.

When the ratio of chlorine to fluorine was equal to or less than one the ratio of lead to chlorine in the precipitate was larger than one by 2 per-cent or more, although at least the theoretically required amount of chlorine was always present in the system. When the ratio of chlorine to fluorine was 1.5 or greater, the ratio of lead to chlorine was less than one by an average of about 2 per-cent. Duplicate results differed considerably, but the general trend was unmistakable. Apparently, only within a narrow range of experimental conditions can a precipitate of theoretical composition be formed.

Further light was thrown on the nature of lead chlorofluoride precipitates when it was attempted to bring to equilibrium some systems composed of lead chloride, lead fluoride and water at 50° and 70°. The approach to equilibrium was found to be very slow. Even after 36 hours at 70° small changes in the chloride content of the solution were still taking place. Apparently digestion cannot be depended on to correct a precipitate of incorrect composition. Careful control of precipitation conditions to give a precipitate of definite composition requiring a minimum of change on digestion seems to be the best plan. This has been attempted in the method of MILLER, HUNT AND MCBEE[4]. The results of the present research offer little hope that the method can be made to give results reliable to better than 5 parts in a thousand.

Portions of this research were supported by the Naval Research Laboratory and a grant from the Research Council of Duke University.

References p. 159.

SUMMARY

Lead chlorofluoride precipitates formed under varying conditions have been analyzed and found to have variable composition. Progress toward equilibrium on digestion is slow and only under carefully controlled conditions can a precipitate of known composition be expected.

RÉSUMÉ

Le chlorofluorure de plomb, précipité dans différentes conditions, a été analysé; il présente des compositions variables. L'équilibre est lent à s'établir, mais en travaillant avec précaution ont peut obtenir un précipité de composition connue.

ZUSAMMENFASSUNG

Niederschläge von Bleichlorofluorid, die unter verschiedenen Bedingungen ausgefällt wurden, zeigen verschiedene Zusammensetzung. Beim Digerieren stellt sich das Gleichgewicht nur langsam ein, aber unter genau geregelten Bedingungen kann ein Niederschlag von bekannter Zusammensetzung erhalten werden.

REFERENCES

[1] F. G. HAWLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) 573.
[2] J. I. HOFFMAN AND G. E. F. LUNDELL, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 3 (1929) 592.
[3] W. KAPFENBERGER, *Aluminium* 24 (1942) 428; *Chem. Abstr.*, 37 (1943) 5333.
[4] J. F. MILLER, H. HUNT, AND E. T. MCBEE, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 148.
[5] D. S. REYNOLDS AND W. L. HILL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 21.

Received September 8th, 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
XLVI. DOSAGE DU FER*

par

CLÉMENT DUVAL et DAT XUONG
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le fer peut se doser pondéralement par l'une des méthodes suivantes:

A. Précipitation en hydroxyde, a) par l'ammoniaque, b) par l'ammoniac, c) par l'ammoniaque et l'éthanol, d) par le nitrite d'ammonium, e) par l'ammoniaque et l'hydrazine, f) par le mélange iodure-iodate, g) par le chloramidure de mercure, h) par la pyridine,
B. Précipitation en sulfure ferreux,
C. ,, ,, phosphate ferrique,
D. ,, ,, formiate basique,
E. ,, ,, acétate basique,
F. ,, ,, cupferronate,
G. ,, ,, néocupferronate
H. ,, ,, N-benzoylphénylhydroxylaminate,
I. ,, ,, α-nitroso β-naphtolate,
J. ,, ,, oxinate
K. ,, ,, dichloro-5,7 oxinate,
L. ,, ,, dibromo-5,7 oxinate,
M. ,, ,, benzène-sulfinate,
N. ,, ,, complexe interne avec la dimine,
O. ,, ,, *p*-butyl-phénylarsinate.

Nous allons examiner les courbes de pyrolyse de ces différents procédés et en tirer une étude critique en vue de notre méthode de dosage automatique.

Nous avons laissé de côté l'ancien procédé de FUCHS[1] suivant lequel on précipite le cuivre d'une solution de sulfate par le fer à doser. On sait que la méthode n'offre aucune précision. On trouvera la courbe enregistrée dans l'article Cuivre (Fig. 1, sous presse). Le cuivre obtenu s'oxyde à partir de 103°.

De plus, nous n'avons pas essayé les précipitations avec les acides α- et β-naphtalène-sulfiniques, suivant KRISHNA ET SINGH[2], attendu que ces auteurs n'utilisent ces réactifs que pour un dosage volumétrique et que DUBSKY, GRAVEC ET LANGER[3] critiquent la méthode. De notre côté, nous avons obtenu des résultats peu encourageants avec l'acide benzène-sulfinique, non seulement avec le fer, mais aussi avec le thorium, en raison de l'oxydabilité des précipités.

---

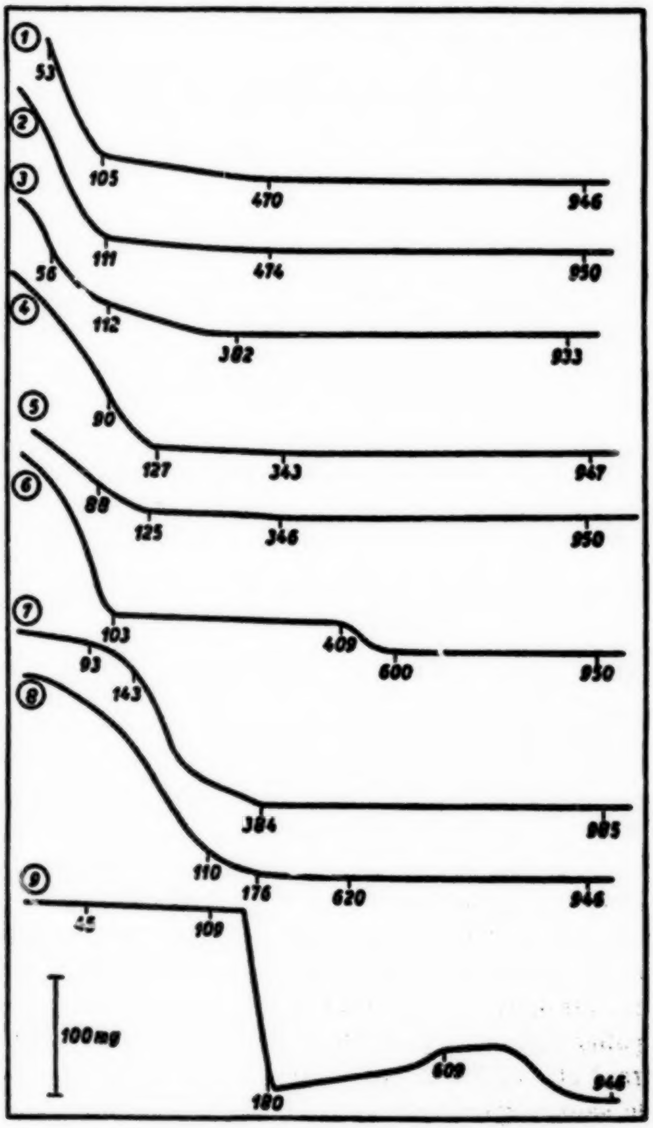
* Pour XLV, voir R. DUVAL ET C. DUVAL *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 84.
Bibliographie p. 169.

Par contre, aux procédés déjà publiés, nous avons ajouté la précipitation de l'hydroxyde avec un courant d'air chargé de vapeurs ammoniacales, suivant la technique de TROMBE[4], ce qui nous a donné, comme d'habitude, d'excellents résultats.

A. Précipitation en hydroxyde

a) *par l'ammoniaque.* La précipitation a lieu suivant la méthode indiquée par TREADWELL[5] et, sur la courbe de la Figure 1, on observe d'abord une perte d'eau d'imbibition jusqu'au voisinage de 105° où apparaît une brisure très nette correspondant probablement à l'apparition d'un hydroxyde ferrique, mais, sans palier horizontal. Ensuite, il y a départ plus lent d'eau de constitution et le sesquioxyde Fe_2O_3 se forme à l'état de pureté à partir de 470°.

Vers 950°, nous n'observons pas le relèvement de la courbe que nous avions



Courbes de thermolyse des dérivés du fer:
Fig. 1. Précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque;
Fig. 2. par l'ammoniac;
Fig. 3. par l'ammoniaque et l'éthanol;
Fig. 4. par le nitrite d'ammonium;
Fig. 5. par l'ammoniaque et l'hydrazine;
Fig. 6. par le mélange iodure-iodate;
Fig. 7. par le chloramidure de mercure;
Fig. 8. par la pyridine;
Fig. 9. Sulfure ferreux

Bibliographie p. 169.

déjà signalé, sans l'expliquer, dans l'article GALLIUM[6]. Il est probable que l'hydroxyde de fer précipité alors avec la galline ne renfermait pas tout son fer à la valence trois.

b) par l'ammoniac. La solution de fer à doser amenée à la valence trois et au pH 2 est soumise, à froid, à l'action d'un lent courant d'air chargé de gaz ammoniac. La précipitation débute vers pH 2.2 pour un poids d'oxyde de l'ordre de 50 mg dans 150 ml d'eau; elle est terminée en une demi-heure et l'on peut filtrer immédiatement sur papier ou creuset de verre N° 3. La courbe enregistrée (Fig. 2) est voisine de la précédente. Vers 111°, on observe une brisure traduisant la fin du départ d'humidité. De 111° à 474°, le départ d'eau de constitution se fait régulièrement sans montrer de palier pour l'hydroxyde. A 474°, commence le palier horizontal du sesquioxyde. La différence entre les deux variantes a) et b) est donc beaucoup moins accusée que dans le cas de la précipitation de l'alumine.

c) par l'ammoniaque et l'éthanol. Nous avons suivi très exactement le mode opératoire de DAVIDSON[7] qui est tout à fait recommandable pour obtenir un précipité d'hydroxyde facile à filtrer. Le graphique tracé sur la Figure 3 ressemble beaucoup au précédent, mais, le sesquioxyde formé donne son palier horizontal dès 370°.

d) par le nitrite d'ammonium. La technique suivie est celle de SCHIRM[8] excepté que le nitrite d'ammonium tout préparé est remplacé par le mélange équimoléculaire de nitrite de sodium et de chlorure d'ammonium. La courbe inscrite (Fig. 4) est encore identique quant à sa forme aux deux précédentes; le sesquioxyde apparaît à l'état de pureté à partir de 343°.

e) par l'ammoniaque et l'hydrazine. Si l'on traite la solution ferrique à doser, comme l'a fait SCHIRM[1] par l'ammoniaque à 10% et quelques gouttes d'hydrazine, le précipité se dépose immédiatement; on peut le filtrer aussitôt; il est très rapidement sec, et, à 346°, commence le palier habituel du sesquioxyde. Nous avons sélectionné cette technique pour effectuer le dosage automatique du fer.

f) par le mélange iodure-iodate. Un précipité d'hydroxyde facile à filtrer s'obtient également par la méthode classique à l'iodure-iodate de MOODY[11] et de GLASSMANN[11] qui est l'une des plus ingénieuses pour diminuer progressivement la teneur en ions H^+ d'un milieu. La courbe enregistrée (Fig. 6) montre une brisure nette à 103° traduisant la fin du départ de l'humidité; il n'y a pas de palier horizontal pour l'hydroxyde mais une branche lentement décroissante entre 103° et 409°; la déshydratation s'accélère alors et, à partir de 600°, le résidu est le sesquioxyde pur.

Bibliographie p. 169.

g) par le chloramidure de mercure. Ce procédé dû à SOLAJA[12] consiste à traiter le sel ferrique à doser par un excès de chloramidure $ClHgNH_2$; il nous paraît plus intéressant que dans le cas de la précipitation de l'aluminium; le précipité se forme et se dépose immédiatement; on peut le filtrer au bout de quelques minutes. La courbe enregistrée (Fig. 7) avec lui accuse une perte d'eau assez rapide jusqu'à 143°, puis, un départ plus rapide encore de mercure jusqu'à 384°; alors, commence le palier bien horizontal du sesquioxyde. Cette méthode est recommandable pour un dosage ordinaire, mais non pour un dosage automatique.

h) par la pyridine. Si l'on se sert de la pyridine comme précipitant à la place de l'ammoniaque, suivant MENDEZ ET PINTO[13], on constate que le précipité donne un enregistrement reproduit sur la Figure 8, décroissant jusqu'à 620°, température à laquelle commence le palier horizontal du sesquioxyde. La méthode paraît beaucoup moins intéressante que les précédentes.

B. Précipitation en sulfure ferreux

Cette méthode, signalée dans divers traités anciens, exige le chauffage du sulfure noir obtenu, dans un courant d'hydrogène (opération qui était impossible jusqu'ici avec la thermobalance) ou le chauffage à l'air libre et la pesée en sesquioxyde. La courbe de la Figure 9 traduit jusqu'à 180° un départ d'eau et de soufre; le mélange résiduel de sulfure et d'oxyde capte alors de l'oxygène; à 609°, la transformation en sulfate paraît achevée; vers 687° commence la dissociation de ce dernier sel avec perte de gaz sulfureux et d'oxygène. A partir de 800°, il ne reste que du sesquioxyde. Il n'y a aucun rapport pondéral simple entre le sulfate formé et le soufre du précipité initial. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

C. Précipitation en phosphate ferrique

Nous avons adopté la méthode de MOHR[14], c'est-à-dire, la précipitation par le phosphate triammonique, en présence d'acétate d'ammonium. La courbe de la Figure 10 indique qu'après le départ de l'eau et des sels ammoniacaux retenus, le phosphate PO_4Fe acquiert le poids constant à partir de 531°.

D. Précipitation en formiate basique

La précipitation du formiate basique $HCO_2(OH)_2Fe$ se fait commodément suivant la méthode de FUNK[15]; le précipité filtre très rapidement et la courbe enregistrée sur la Figure 11 accuse une rapide perte de poids jusqu'à 182°, correspondant au départ d'eau et d'oxyde de carbone; puis, de 182° à 296°, se dégagent encore de minimes traces d'eau et d'ammoniaque. A partir de 296°, commence le palier horizontal relatif au sesquioxyde. Nous proposons cette excellente méthode pour le dosage automatique du fer.

Bibliographie p. 169.

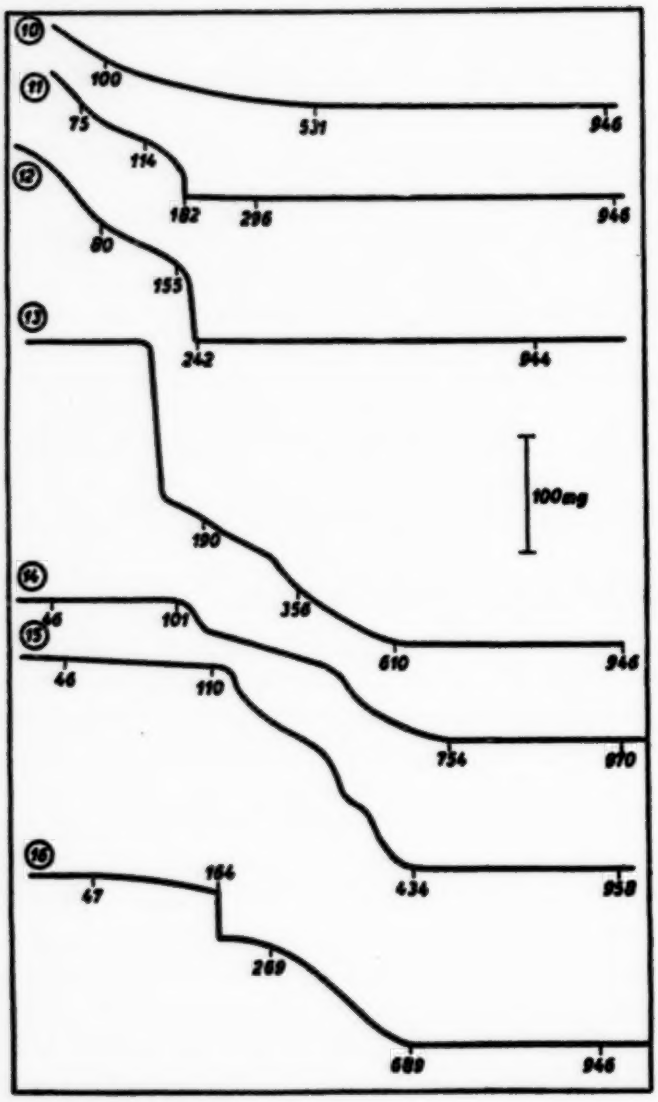
E. Précipitation en acétate basique

Nous avons reproduit ce mode de dosage qui constitue une séparation bien connue du fer et de l'aluminium, suivant les indications de BORCK[16]. Le précipité qui filtre très bien donne naissance à la courbe de la Figure 12 où l'on constate un rapide départ d'eau jusqu'à 155°; puis, de 155° à 242°, le radical acétique se détruit; au-delà, commence le palier rigoureusement horizontal du sesquioxyde. Nous proposons encore cette méthode pour effectuer le dosage automatique du fer.

F. Précipitation en cupferronate

De tous les cupferronates connus, ceux de fer et de cuivre sont les plus stables, mais, les différents auteurs, comme FERRARI[17] et LUNDELL[18] qui les ont étudiés n'ont pas tenu compte de ce fait et détruisent les cupferronates par la chaleur et les transforment en oxydes.

La courbe de la Figure 13 indique que le cupferronate de fer donne un palier rigoureusement horizontal jusqu'à 98° A la lumière de cette dernière remarque, nous proposons, d'une part, une rapide séparation du fer et du titane dont la



Courbes de pyrolyse des dérivés du fer;
Fig. 10. Phosphate ferrique;
Fig. 11. Formiate basique;
Fig. 12. Acétate basique;
Fig. 13. Cupferronate;
Fig. 14. Néocupferronate;
Fig. 15. N-benzoylphénylhydroxyl-aminate;
Fig. 16. α-Nitroso β-naphtolate

Bibliographie p. 169.

courbe de thermolyse descend immédiatement dès 40°, et, d'autre part, une méthode de dosage automatique du fer trivalent. Après 98°, le cupferronate de fer se détruit très rapidement, et, à partir de 610°, commence la palier horizontal relatif au sesquioxyde.

G. Précipitation par le néocupferron

De même, le néocupferron donne, d'après la technique de BAMBERGER ET BAUDISCH[19], un précipité avec le fer trivalent rigoureusement stable jusqu'à 101°. Le palier correspondant, relevé sur la courbe de la Figure 14, peut être employé pour le dosage automatique du fer. De 101° à 754°, la matière organique se détruit et disparaît; après 754°, commence le palier horizontal du sesquioxyde.

H. Précipitation par la N-benzoyl-phénylhydroxylamine

En répétant les indications de SUDHIR CHANDRA SHOME[20] et tenant compte des multiples précautions indiquées, nous avons obtenu un précipité brun rouge qui perd du poids sans cesse jusqu'à 434° (Fig. 15). En particulier, à 110°, température indiquée par l'auteur pour le séchage, la courbe descend très rapidement, et, à 126°, se manifeste un dégagement brusque de gaz. Après 434°, commence le palier horizontal du sesquioxyde de fer.

I. Précipitation par l'α-nitroso β-naphtol

La précipitation effectuée suivant le livre de TREADWELL[5] du complexe interne découvert par ILINSKI ET VON KNORRE[21] a conduit à la courbe de thermolyse représentée par la Figure 16. Le complexe n'est stable que jusqu'à 47°; il se détruit alors lentement jusqu'à 164° où l'on observe, comme d'habitude, un dégagement brusque de gaz NO, puis, la matière organique brûle jusqu'à 629°, température à laquelle commence le palier du sesquioxyde. Ce résultat montre qu'en pratique, on chauffe beaucoup trop haut lorsqu'on effectue ce dosage.

J. Précipitation par l'oxine

Le précipité noir de formule $(C_9H_6ON)_3Fe$ produit en milieu tampon acide acétique-acétate de sodium, suivant divers auteurs[22 à 25] donne naissance à la courbe de la Figure 17. Ce complexe est stable jusqu'à 284°, ce qui est remarquable et le palier bien horizontal qui lui correspond, convient très bien pour le dosage automatique du fer. Après destruction de la partie organique de la molécule, on arrive rigoureusement à l'oxyde ferrique Fe_2O_3 à 893°.

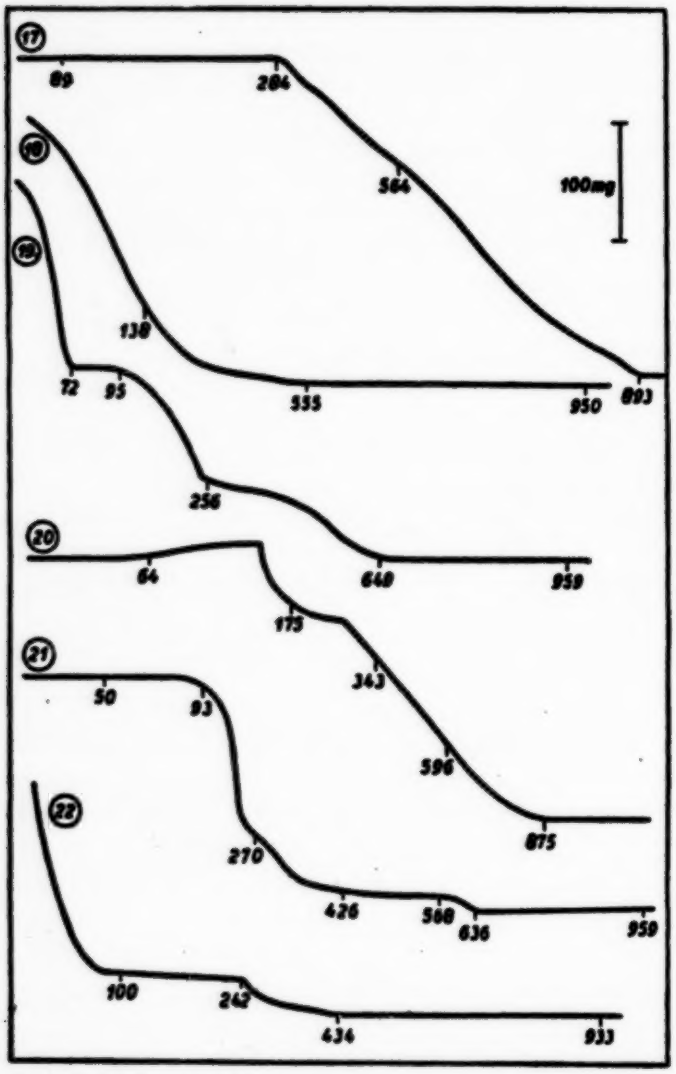
K. Précipitation par la dichloro-5.7 oxine

La précipitation du dichloro-oxinate[26, 28] et sa filtration constituent une opération pénible et très lente. La courbe enregistrée (Fig. 18) avec le précipité obtenu est sans cesse décroissante jusqu'à 555° où commence le palier horizontal du sesquioxyde. Nous proposons, par la suite, d'abandonner ce réactif, tout au moins, pour le dosage pondéral du fer.

L. Précipitation par la dibromo-5.7 oxine

La précipitation de ce complexe interne a été réalisée suivant BERG[22]; le dépôt résultant se filtre fort bien et immédiatement sur creuset N° 4, mais, il faut le laver soigneusement avec de l'acétone à 10% pour le débarrasser d'un excès éventuel de réactif. Le principal inconvénient de cette méthode, est la nécessité d'opérer sur de très grands volumes. Par contre, c'est un procédé de choix pour la microanalyse.

BERG[27] indique de sécher le précipité à 120-140°. En réalité, la courbe de la Figure 19 indique que le dibromo-oxinate de fer commence à se décomposer à partir de 95°, mais, lavé comme nous l'avons dit, il est parfaitement sec dès 72°. Ce palier horizontal allant de 72 à 95° peut convenir pour le dosage automatique du fer.



Courbes de thermolyse des dérivés du fer;
Fig. 17. Oxinate;
Fig. 18. Dichloro-oxinate;
Fig. 19. Dibromo-oxinate;
Fig. 20. Benzène sulfinate;
Fig. 21. Complexe avec la dimine:
Fig. 22. *p*-Butylphénylarsinate

Bibliographie p. 169.

M. Précipitation par l'acide benzène-sulfinique

Nous avons opéré, non pas avec l'acide benzène-sulfinique qui donne une précipitation incomplète, mais, avec le sel de sodium qui conduit à un dépôt quantitatif et facilement filtrable. Malheureusement, la courbe de la Figure 20 indique que celui-ci s'oxyde très rapidement à partir de 50° en donnant un sulfonate ferrique par gain d'oxygène atmosphérique. Si donc, on veut utiliser cette forme de dosage, il faut laver le précipité avec l'alcool et l'éther, puis, sécher à froid, dans un dessicateur à vide.

La destruction du mélange sulfinate-sulfonate s'opère brusquement à 164° et la combustion de la matière organique a lieu jusqu'à 875°, température où commence le palier horizontal du sesquioxyde.

N. Précipitation par la dimine

La dimine ou dithiocarbamate de cyclohexyléthylamine ou Vulcacit 774 donne avec le fer un précipité volumineux que son auteur, Mme HERRMANN-GURFINKEL[29] détruit par la chaleur et transforme en oxyde Fe_2O_3. La courbe inscrite (Fig. 21), contrairement à ce qui a lieu pour le cuivre, donne un palier rigoureusement horizontal jusqu'à 95°, palier qui peut servir pour le dosage automatique de fer (facteur d'analyse: 0.039) avec un poids moléculaire de 1422 pour 56 g de fer. A 636°, le complexe est complètement détruit en donnant du fer métallique, puis, celui-ci se réoxyde lentement et le corps Fe_2O_3 s'obtient quantitativement dès 959°.

O. Précipitation par l'acide p-butylphénylarsinique

Nous avons suivi le mode opératoire de CRAIG ET CHANDLEE[30] et avons lavé abondamment avec l'eau chaude le précipité formé qui a la propriété de retenir du réactif précipitant, celui-ci étant difficilement mouillable. La courbe inscrite (Fig. 22) montre, après le départ habituel d'eau, un palier entre 80 et 242° qui n'est pas horizontal; par suite, on ne peut se servir de la pesée du butylphénylarsinate ferrique. La destruction de la matière organique se produit alors rapidement, et, à partir de 434°, on arrive au palier horizontal du sesquioxyde. La méthode peut, tout au plus, servir pour une séparation.

REMERCIEMENTS

Il nous est particulièrement agréable de remercier ici Mme HERRMANN-GURFINKEL (Bruxelles) et M. le Professeur A. OKÁČ (Brno) qui ont mis gracieusement des réactifs rares à notre disposition.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Le tableau suivant rassemble les méthodes gravimétriques pour le dosage du fer, avec les formes de pesée et les limites de température des paliers. Les méthodes marquées d'un ° sont recommandées pour le dosage automatique.

Bibliographie p. 169.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Ammoniaque	Fe_2O_3	>470°
Ammoniac	Fe_2O_3	>474°
Ammoniaque + Ethanol	Fe_2O_3	>370°
Nitrite d'ammonium	Fe_2O_3	>343°
°Ammoniaque + Hydrazine	Fe_2O_3	>346°
Mélange iodure-iodate	Fe_2O_3	>600°
Chloramidure de mercure	Fe_2O_3	>384°
Pyridine	Fe_2O_3	>620°
Sulfure d'ammonium	aucune	aucune
Phosphate triammonique	PO_4Fe	>531°
°Formiate d'ammonium	Fe_2O_3	>296°
°Acétate d'ammonium	Fe_2O_3	>242°
°Cupferron	$[C_6H_5(NO)_2]_3Fe$	< 98°
Cupferron	Fe_2O_3	>610°
°Néocupferron	$[C_{10}H_7(NO)_2]_3Fe$	>101°
Néocupferron	Fe_2O_3	>754°
N-benzoylphénylhydroxylamine	Fe_2O_3	>434°
α-Nitroso-β-naphtol	Fe_2O_3	>629°
°Oxine	$(C_9H_6ON)_3Fe$	<284°
Oxine	Fe_2O_3	>893°
Dichloro-5.7 oxine	Fe_2O_3	>555°
Dibromo-5.7 oxine	$(C_9H_4Br_2ON)_3Fe$	72-95°
Benzène-sulfinate de sodium	$(C_6H_5\text{-}SO_2)_3Fe$	à 20°
Benzène-sulfinate de sodium	Fe_2O_3	>875°
°Dimine	Facteur empirique P × 0.039	<95°
Dimine	Fe_2O_3	>959°
Ac. *p*-butylphénylarsinique	Fe_2O_3	>434°

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé, à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, la courbe de thermolyse de 22 précipités servant à effectuer le dosage pondéral du *fer*. Ils proposent 8 procédés pour effectuer le dosage automatique, en particulier la méthode peu connue de précipitation par l'ammoniaque + hydrazine, par la dimine et par le néocupferron.

Par contre, ils proposent d'abandonner la précipitation par le sulfure d'ammonium, la dichloro-5.7 oxine et le benzène sulfinate de sodium.

Un certain nombre de méthodes (à la N-benzoylphénylhydroxylamine, à l'acide *p*-butylphénylarsinique, à l'ammoniaque + éthanol, au mélange iodure-iodate . . .) peuvent être conservées comme procédés de séparation parce que les précipités se filtrent fort bien, mais, elles sont peu intéressantes du point de vue analytique et microanalytique puisque la pesée doit s'effectuer sous forme de Fe_2O_3.

La différence des stabilités des cupferronates permet une séparation simple du fer et du titane.

SUMMARY

The authors have traced, with the help of the CHEVENARD thermobalance, the pyrolysis curves of 22 precipitates used for the gravimetric determination of iron. Eight methods are proposed for the automatic determination, in particular, the little-known methods of precipitation by ammonia and hydrazine, by dimine (cyclohexylethylamine dithiocarbamate) and by neocupferron.

Bibliographie p. 169.

On the other hand, they suggest the rejection of the precipitations by ammonium sulphide, 5.7-dichloro-oxine and sodium benzenesulphinate.

Some methods (viz., those using N-benzoylphenylhydroxylamine, *p*-butylphenylarsonic acid, ammonia and ethanol, and iodide-iodate) can be retained as methods of separation because the precipitates can be easily filtered. They are, however, less interesting from the analytical and microanalytical point of view, since they must be weighed as Fe_2O_3.

The difference in stability of the cupferronates allows a simple separation of iron and titanium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowaage von Chevenard die Thermolysekurven von 22 Niederschlägen gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung des Eisens dienen. Acht Methoden werden zur automatischen Bestimmung vorgeschlagen, insbesondere die wenig bekannten Fällungsmethoden mit Ammoniak + Hydrazin, mit Dimin und mit Neocupferron.

Dagegen wird die Verwerfung der Fällungsmethoden mit Ammoniumsulfid, 5.7-Dichloroxin und Natriumbenzolsulfinat empfohlen.

Einige Methoden (mit N-Benzoylphenylhydroxylamin, mit *p*-Butylphenylarsinsäure, mit Ammoniak + Äthanol, mit Jodid-Jodat-Mischung) können für Trennungsverfahren beibehalten werden, da sie sich leicht filtrieren lassen; vom analytischen und mikroanalytischen Standpunkt aber sind sie wenig interessant, da die Wägung des Eisens in Form von Fe_2O_3 erfolgen muss.

Die Verschiedenheit der Stabilität der Cupferronate von Eisen und Titan ermöglicht eine leichte Trennung dieser Metalle.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. N. Fuchs, *J. prakt. Chem.*, 17 (1839) 160.
[2] S. Krishna et H. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 792.
[3] J. V. Dubsky, E. Gravec, A. Langer, *Chem. Obzor*, 12 (1937) 415. *C.A.*, 31 (1937) 5712.
[4] F. Trombe, *C.R.*, 215 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.
[5] F. P. Treadwell, *Manuel de Chimie analytique*, Tome 2, p. 87 (Éd. franç.)
[6] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 324.
[7] A. Davidson, *Analyst*, 69 (1944) 374.
[8] E. Schirm, *Chem. Ztg.*, 33 (1909) 877; *Z. anal. Chem.*, 49 (1910) 313.
[9] E. Schirm, *Chem. Ztg.*, 35 (1911) 897.
[10] E. Moody, *Z. anal. Chem.*, 46 (1907) 247.
[11] B. Glassmann, *Ber.*, 39 (1906) 3368.
[12] B. Solaja, *Chem. Ztg.*, 49 (1925) 337.
[13] J. V. Mendez, R. A. Pinto, *C.A.*, 34 (1940) 6190.
[14] F. Mohr, *Z. anal. Chem.*, 2 (1863) 250.
[15] W. Funk, *Z. anal. Chem.*, 45 (1906) 503.
[16] H. Borck, *Z. anal. Chem.*, 51 (1912) 674.
[17] F. Ferrari, *Ann. chim. applic.*, 4 (1915) 341.
[18] G. E. F. Lundell, *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) 847.
[19] E. Bamberger, O. Baudisch, *Ber.*, 42 (1909) 3568.
[20] Sudhir Chandra Shome, *Analyst*, 75 (1950) 27.
[21] M. Ilinski, G. von Knorre, *Ber.*, 18 (1885) 2728.
[22] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 369; 76 (1929) 191.
[23] S. L. Tsinberg, *Zavodskaya Lab.*, 4 (1935) 735; *C.A.*, 30 (1936) 985.
[24] A. M. Zanko, G. A. Butenko, *Zavodskaya Lab.*, 5 (1936) 415.
[25] L. D. Raskin, *Zavodskaya Lab.*, 5 (1936) 1129.
[26] W. Fresenius, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 433.
[27] R. Berg, H. Kustenmacher, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932)21.
[28] S. Ishimaru, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934) 201.
[29] Mme M. Herrmann-Gurfinkel, *Bull. soc. chim. Belg.*, 48 (1939) 94.
[30] K. A. Craig, G. C. Chandlee, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1278.

Reçu le 6 mai 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLVII. DOSAGE DU BISMUTH*

par

MLLE SIMONNE PANCHOUT ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le bismuth peut se doser pondéralement à l'aide des réactifs suivants:

A. Métal a) par le formaldéhyde, b) par le glucose, c) par l'acide hypophosphoreux, d) par le plomb,
B. Oxyde par le carbonate d'ammonium,
C. Oxyde par la pyridine,
D. Oxychlorure par le chlorure d'ammonium,
E. Oxyiodure par l'iodure de potassium,
F. Iodate,
G. Sulfure, a) par l'hydrogène sulfuré, b) par le thiosulfate,
H. Sulfite,
I. Sulfate,
J. Sulfate basique,
K. Sélénite,
L. Nitrate basique,
M. Orthophosphate,
N. Arséniate,
O. Chromate,
P. Molybdate,
Q. Chromithiocyanate,
R. Bismutho-iodure de cobalti-éthylènediamine,
S. Formiate basique,
T. Benzoate,
U. Bismutho-iodure d'hexaméthylène tétramine,
V. Cupferronate,
W. Pyrogallate,
X. Gallate,
Y. Complexe interne avec la salicylaldoxime,

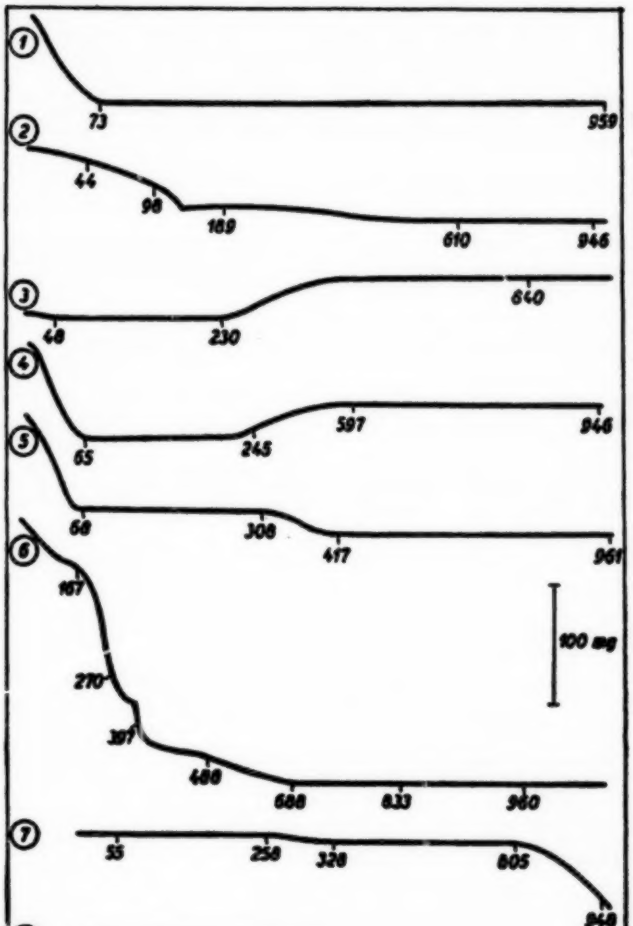
---

* Pour XLVI (FER), voir DAT XUONG ET C. DUVAL, *Anal. Chim, Acta*, 5 (1950) 160.

Bibliographie p. 183/184.

Z. Oxinate,
AA. Complexe interne avec le mercaptobenzothiazole,
AB. „ „ „ le thionalide,
AC. „ „ „ l'antipyrine-méthylène-amine,
AD. „ „ „ le phényldithiobiazolone thiol,
AE. Phénylarsinate,
AF. Complexe interne avec l'α-naphtoquinoléine.

Nous avons laissé de côté, la précipitation à l'aide du nitrate manganeux-permanganate de potassium qui donne du nitrate basique que l'on retransforme en oxychlorure de bismuth, suivant KALLMANN ET PRISTERA[1].



Courbes de thermolyse des dérivés du bismuth:
Fig. 1. Bismuth par le formaldéhyde;
Fig. 2. Bismuth par le glucose;
Fig. 3. Bismuth par l'acide hypophosphoreux;
Fig. 4. Bismuth par le plomb;
Fig. 5. Carbonate de bismuthyle;
Fig. 6. Hydroxyde par la pyridine;
Fig. 7. Oxychlorure;
Fig. 8. Oxyiodure

A. Précipitation en métal

a) *Par le formaldéhyde.* Nous avons répété le mode opératoire de la méthode bien connue de VANINO ET TREUBERT[2]; ces auteurs conseillent de sécher le bismuth précipité à 105°; la courbe enregistrée (Fig. 1) accuse un brusque départ d'alcool retenu jusqu'à 73°, puis, un palier horizontal de cette température à 150°; après quoi, la courbe monte lentement; le bismuth s'oxydant, et à 959°, on aboutit à un mélange de métal et d'oxydes; la température indiquée de 105° est donc convenable. Le procédé est proposé pour le dosage automatique.

Bibliographie p. 183/184.

b) *Par le glucose.* La technique adoptée est celle de Cousin[3], en prenant, comme l'indique cet auteur, un grand excès de glucose et de soude et utilisant au départ, l'oxychlorure de bismuth. La méthode ne semble pas s'appliquer à tous les dérivés du bismuth. Elle conduit à un dépôt noir qui est impur, même après séjour dans le dessicateur. La courbe tracée (Fig. 2) ne conduit à aucun résultat intéressant; elle indique d'abord une perte de poids rapide, sans aucun palier pour le bismuth. A la fin, on arrive à un mélange dans lequel domine l'oxyde Bi_2O_3.

c) *Par l'acide hypophosphoreux.* Suivant les prescriptions de Mawrow et Muthmann[4], en partant d'oxychlorure et d'acide hypophosphoreux à 50 % (densité 1.27), nous avons obtenu un précipité noir qui se filtre assez mal et qui a une grande tendance à prendre l'état colloïdal. Il faut alors chauffer la liqueur filtrée pour précipiter de nouveau. La courbe enregistrée (Fig. 3) présente un palier horizontal de 48 à 230° suivant lequel existe un produit de formule brute Bi_2O. En réalité, ainsi que le spectre de Debye et Scherrer nous l'a montré, il ne s'agit pas d'un composé défini mais de bismuth métallique ayant retenu de l'oxygène par adsorption et en quantité purement fortuite. Au-dessus de 230°, notre mélange s'oxyde rapidement et donne quantitativement l'oxyde Bi_2O_3, au-delà de 840°. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

d) *Par le plomb.* Le bismuth métallique précipité par le plomb, suivant les données de Meineke[5] et qu'il est recommandé de sécher à 150°, a conduit à la courbe de thermolyse de la Figure 4. Nous obtenons effectivement du bismuth entre 65 et 113°, suivant un palier sensiblement horizontal, mais à 150°, l'oxydation s'est déjà un peu manifestée. A 946°, on aboutit à un mélange où domine l'oxyde jaune Bi_2O_3.

B. Précipitation par le carbonate d'ammonium

La précipitation en carbonate basique à l'aide de nitrate de bismuth et de carbonate d'ammonium, suivant Meineke[5] donne un produit blanc qui se lave facilement. La courbe de thermolyse (Fig. 5) qui lui correspond, indique un départ d'eau jusqu'à 68°, puis, un palier bien horizontal correspondant à un carbonate basique $CO_3(BiO)_2$, non décrit jusqu'ici, et stable jusqu'à 308°. Vers 417°, on arrive à un mélange d'oxyde noir et jaune Bi_2O_3 qui se maintient tel quel jusqu'à 732°; après quoi, la courbe monte légèrement par suite du gain d'oxygène, et, à 960°, il reste encore quelques grains noirs ayant échappé à l'oxydation totale. Au lieu de peser en oxyde, comme le recommande l'auteur, il vaut mieux considérer le carbonate basique et utiliser son palier pour le dosage automatique.

C. Précipitation en hydroxyde par la pyridine

La technique d'Ostroumov[6] paraît excellente pour obtenir un produit filtrant

Bibliographie p. 183/184.

bien, mais, la courbe enregistrée (Fig. 6) ne nous donne pas de résultats intéressants. Il faudra chauffer au moins jusqu'à 960° pour obtenir le trioxyde jaune d'or Bi_2O_3 pur. En effet, de 688 à 960°, on observe un palier lentement croissant.

D. Précipitation en oxychlorure par le chlorure d'ammonium

En suivant les indications de G. LUFF[7], nous obtenons un précipité blanc qui ne correspond pas à la formule BiOCl mais à $BiOCl + H_2O$ ou $Cl\text{-}Bi(OH)_2$ stable, comme le montre la courbe de la Figure 7. Ce composé était déjà connu; il est stable jusqu'à 258°; après quoi, il perd rapidement les éléments d'une molécule d'eau et l'oxychlorure BiOCl fournit un nouveau palier allant de 328 à 805°. Au-delà, la perte de chlore se manifeste rapidement et l'on arrive à l'oxyde Bi_2O_3 au-dessus de 950°. Les deux paliers parallèles peuvent convenir pour le dosage automatique du bismuth.

E. Précipitation en oxyiodure par l'iodure de potassium

Le mode opératoire suivi est celui de HECHT ET REISSNER[8]. Le précipité à reflets cuivrés filtre bien et se lave facilement. La courbe de thermolyse qui lui correspond (Fig. 8) donne un palier horizontal jusqu'à 365° avec toutefois un léger relèvement entre 231 et 307° (1 mg sur 126 mg). Il faut donc faire le séchage au-dessous de 231°, de préférence. Après 360°, il y a simultanément perte d'iode et gain d'oxygène; toutefois, le produit obtenu au-dessus de 841° ne correspond pas à l'oxyde Bi_2O_3 pur (poids moléculaire 466) mais à un mélange verdâtre retenant de l'iode dispersé, l'ensemble ayant un „poids moléculaire" moyen de 480. Le précipité d'oxyiodure retenant de l'iode, le palier ci-dessus qui lui correspond ne peut être proposé pour le dosage automatique.

F. Précipitation en iodate

Le produit blanc précipité suivant la méthode préconisée par BUISSON ET FERRAY[9] pour la volumétrie du bismuth, ne nous paraît pas intéressant pour son analyse gravimétrique. En effet, la courbe de la Figure 9 ne présente aucun palier horizontal pour l'iodate anhydre, quoique ressemblant beaucoup aux enregistrements réalisés avec les iodates de thorium et alcalino-terreux. Le résidu formé au-dessus de 883° nous apparaît comme un mélange d'oxyde jaune Bi_2O_3 teinté en gris-vert par de l'iode retenu, comme dans le cas de l'oxyiodure.

G. Précipitation en sulfure

a) *Par l'hydrogène sulfuré.* Le précipité de sulfure débarrassé du soufre par le sulfure de carbone, comme l'indique MOSER[10], conduit à une courbe extrêmement capricieuse représentée sur la Figure 10. Entre 100 et 165°, elle présente un palier

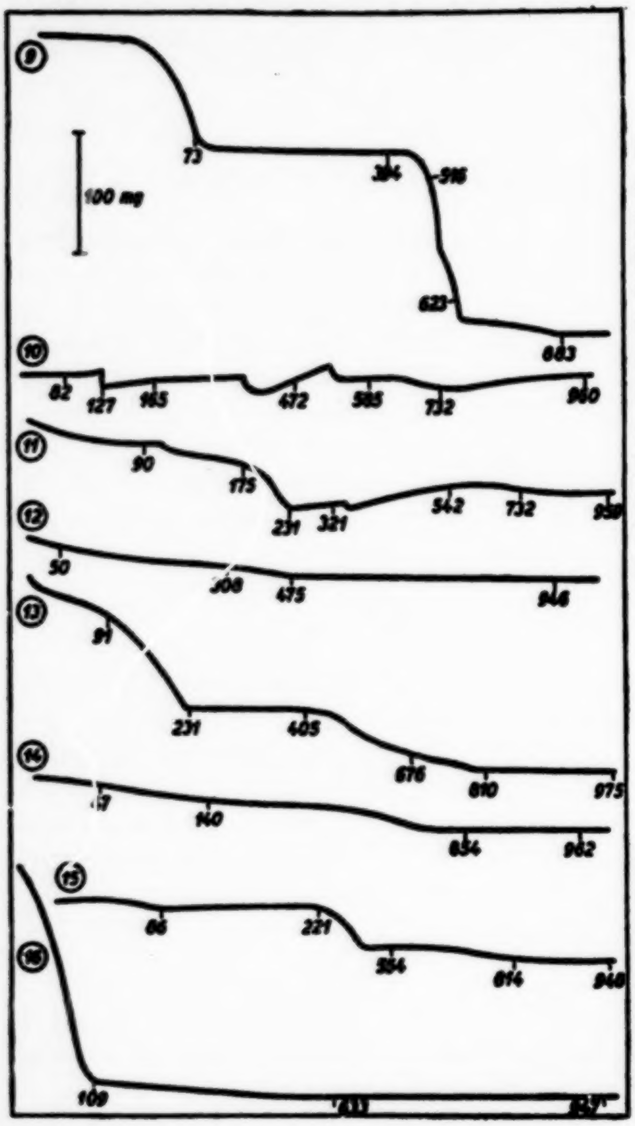
Bibliographie p. 183/184.

montant très légèrement, satisfaisant au domaine probable du sulfure. On recommande habituellement de sécher à 100—110°, après départ éventuel des dernières traces de soufre. Le produit final est un mélange contenant du sulfate de bismuth.

b) *Précipitation par le thiosulfate de sodium.* En suivant le mode opératoire de FAKTOR[11], on arrive à un produit très impur et la courbe enregistrée (Fig. 11) présente de telles irrégularités qu'il est bien difficile de s'en servir; elle ne fournit en tout cas aucun palier horizontal; le résidu à 959° est un mélange d'oxyde jaune Bi_2O_3 et de sulfate blanc $SO_4(BiO)_2$.

H. Précipitation en sulfite basique

La précipitation du sel de bismuth suivant GASPAR Y ARNAL ET POGGIO-MESORANA[12] par le sulfite de sodium, en présence d'alcool, conduit à un mélange de sulfites basiques. La courbe enregistrée (Fig. 12) nous présente à la fois, une perte d'eau, de gaz sulfureux et une oxydation. Le résultat à 475° est le sulfate de bismuthyle $SO_4(BiO)_2$ dont le poids se maintient constant jusqu'à 946°, au moins.



Courbes de thermolyse des dérivés du bismuth:
Fig. 9 Iodate;
Fig. 10. Sulfure par l'hydrogène sulfuré;
Fig. 11. Sulfure par le thiosulfate de sodium;
Fig. 12. Sulfite basique;
Fig. 13. Sulfate;
Fig. 14. Sulfate basique;
Fig. 15. Sélénite;
Fig. 16. Nitrate basique

Bibliographie p. 183/184.

I. Pesée en sulfate

Le sulfate de bismuth obtenu à partir du carbonate, suivant **MEINEKE**[5], laisse partir l'eau et l'acide sulfurique retenus jusqu'à 236°. Là, commence (Fig. 13) le palier bien horizontal du sulfate défini $(SO_4)_3Bi_2$, stable jusqu'à 405° en accord avec **BAILEY**[28]. Ce palier convient très bien pour le dosage automatique du bismuth. Au-dessus de 405°, la pyrolyse se produit et l'on arrive, à 810°, au sulfate de bismuthyle $SO_4(BiO)_2$. Ce dernier est plus robuste qu'on ne l'a écrit jusqu'ici. En effet, le palier horizontal qui lui correspond se prolonge au-delà de 975°.

J. Précipitation en sulfate basique

Le mode d'obtention de G. **LUFF**[7] paraît conduire à un précipité de formule $SO_4(BiO)_2.2H_2O$. La courbe de thermolyse correspondante (Fig. 14) ne présente aucun palier avant 854° où commence celui du sulfate de bismuthyle $SO_4(BiO)_2$ analogue à celui du paragraphe précédent. De 854° à 962°, si l'on effectue la calcination, on pèsera donc sous forme $SO_4(BiO)_2$ et non sous forme Bi_2O_3 (à moins de calciner encore plus haut, ce qui est inutile).

K. Précipitation en sélénite

La précipitation suivant **FUNAKOSHI**[13] donne un mélange de sélénites offrant un palier horizontal entre 86 et 221°, mais, ne correspondant pas à la formule $(SeO_3)_3Bi_2.H_2O$. La calcination laisse l'oxyde Bi_2O_3 au-dessus de 948° (Fig. 15). La méthode paraît peu intéressante.

L. Précipitation en nitrate basique

Par application de la méthode de **LÖWE**[14] et en suivant les indications de G. **LUFF**[7], nous arrivons à un produit qui se rapproche de 2 $Bi_2O_3.N_2O_5.H_2O$. Dans le cas de la technique de **LÖWE**, la précipitation n'est pas quantitative. La courbe tracée (Fig. 16) est sensiblement la même pour les deux corps formés; elle est décroissante jusqu'à 650° où commence le palier horizontal de l'oxyde Bi_2O_3.

M. Précipitation en orthophosphate

La précipitation du phosphate de bismuth se fait avec le phosphate diammonique suivant divers auteurs (**MOSER**[10], **STÄHLER ET SCHARFENBERG**[15], **SCHÖLLER ET WATERHOUSE**[16], **BLADSDALE ET PARLE**[17], **STÄHLER**[18]). Ce précipité filtre bien et donne naissance à la courbe de la Figure 17 où l'on observe la perte d'eau retenue jusqu'à 379°. Après quoi, commence le palier bien horizontal correspondant approximativement au phosphate PO_4Bi.

Bibliographie p. 183/184.

N. Précipitation en arséniate

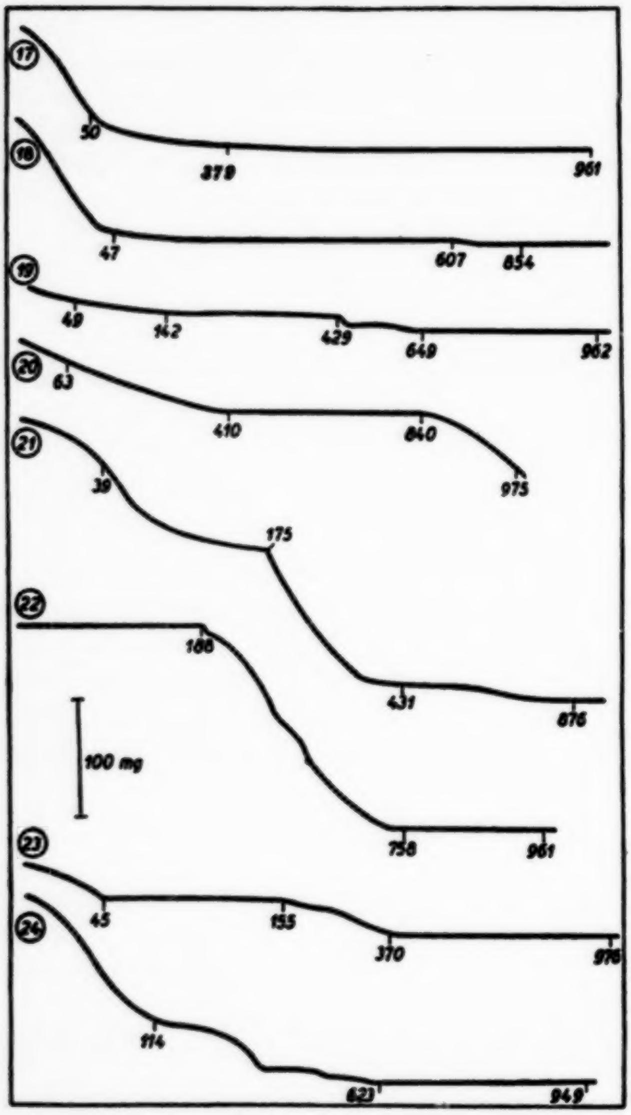
La précipitation effectuée suivant **Salkowski**[19] en milieu ammoniacal, par l'acide arsénique donne un dépôt blanc AsO_4Bi qui filtre bien et dont la pesée a donné lieu à discussion. Après perte d'eau jusqu'à 47°, cet arséniate donne un palier horizontal s'étendant jusqu'à 400°; sans grande erreur, on peut chauffer jusqu'à 607°; au-delà, la perte d'un atome d'oxygène entre deux molécules, se manifeste et l'on arrive à l'arséniate-arsénite (Fig. 18) $AsO_4Bi.AsO_3Bi$ dès 854°, sel blanc que nous sommes sans doute les premiers à signaler.

O. Précipitation en chromate

Le précipité orangé préparé suivant les indications de **Löwe**[20] a donné naissance à la courbe de la Figure 19, difficilement interprétable attendu que le précipité est vraisemblablement un mélange qui abandonne de l'oxygène par échelons. Le résidu vert-noir contient un chromite inattaqué par les acides. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

P. Précipitation en molybdate

La précipitation en milieu ammoniacal sous l'action du molybdate d'ammonium s'effectue suivant les données de **Miller et Cruser**[21]. La courbe de la Figure 20 est décroissante



Courbes de thermolyse des dérivés du bismuth:
Fig. 17. Orthophosphate;
Fig. 18. Arséniate;
Fig. 19. Chromate;
Fig. 20. Molybdate;
Fig. 21. Chromithiocyanate;
Fig. 22. Bismuthoiodure de cobalti-triéthylènediamine;
Fig. 23. Formiate basique;
Fig. 24. Benzoate

jusqu'à 410°. Là commence un palier horizontal s'étendant jusqu'à 840°, relatif au mélange d'oxydes de bismuth et de molybdène. Au-dessus, ce dernier se sublime rapidement.

Q. Précipitation en chromithiocyanate

Le réactif, le chromithiocyanate de potassium $[Cr(SCN)_6]K_3$ et le précipité $[Cr(SCN)_6]Bi$ sont obtenus d'après les procédés de C. MAHR[22] qui propose de peser après séchage de ce précipité à 120—130°. La courbe enregistrée (Fig. 21) se montre en contradiction; elle n'offre pas de palier horizontal avant 876°, température à laquelle se sépare un mélange vert d'oxyde de chrome et de bismuth. Le palier présenté entre 81 et 173° est rectiligne mais assez incliné; son début correspond à peu près à la formule $[Cr(SCN)_6]Bi$ qui est donc nécessairement en voie de destruction à 130°.

R. Précipitation en bismutho-iodure de cobalti-triéthylène-diamine

Nous avons suivi le mode opératoire de SPACU ET SUCIU[23] qui conduit au complexe de formule $(BiI_4)_2[Co\ En_3]I$. Ce dernier est bien stable jusqu'à 188° (Fig. 22) et présente dans ce domaine un palier rigoureusement horizontal. Il n'est donc pas nécessaire de le sécher dans le vide; on peut opérer dans l'étuve à 100°.

Par chauffage, la plus grande partie du bismuth s'échappe par sublimation, sous forme d'iodure. Dès 758°, on arrive à un palier horizontal satisfaisant à un mélange d'oxyde Co_3O_4 et d'oxyde Bi_2O_3. Le palier s'étendant jusqu'à 188° peut servir au dosage automatique du bismuth avec le facteur analytique 23.24 %.

S. Précipitation en formiate basique

Le formiate basique $H\text{-}CO_2.BiO$ est précipité suivant KALLMANN[24] et se détruit aussitôt comme le montre la courbe de la Figure 23. Celle-ci présente entre 45 et 155°, un palier bien horizontal s'accordant avec un corps de poids moléculaire 251.5. Le calcul donne 255 pour $CO_3(BiO)_2$. Ensuite, celui-ci se détruit à son tour et l'on arrive à l'oxyde Bi_2O_3, à partir de 370°. Le carbonate peut servir pour le dosage automatique.

T. Précipitation en benzoate

Ce procédé quantitatif sert surtout, dans l'esprit des auteurs, JEWSBURY ET OSBORN[39] de méthode de séparation. La courbe tracée (Fig. 24) n'accuse aucun palier de poids constant à 110°; en opérant en l'absence de papier filtre, on n'observe pas de réduction, mais, un palier horizontal satisfaisant à l'oxyde Bi_2O_3 à partir de 623°.

Bibliographie p. 183/184.

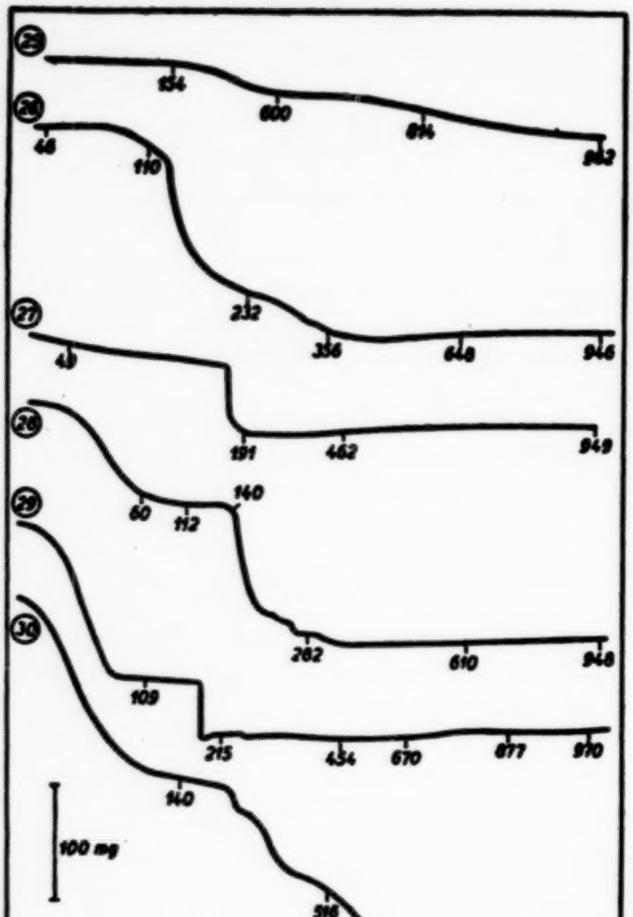
U. Précipitation en bismutho-iodure d'hexaméthylène tétramine

Nous avons suivi les indications du mémoire de **Solodovnikov**[25] qui prétend arriver à un précipité de formule $BiI_3[(CH_2)_6N_4\ I]_3$, tandis que **Kakita**[26] trouve que le dépôt n'est autre que de l'oxyiodure de bismuth BiOI qu'il propose de sécher entre 120 et 200°.

Nous avons vérifié que le précipité en question ne contient pas d'hexaméthylène tétramine. La courbe tracée (Fig. 25) décroît jusqu'à 600° et présente alors effectivement la même allure que celle de la Figure 8. Nous proposons d'abandonner cette méthode de dosage.

V. Précipitation par le cupferron

La précipitation s'effectue commodément suivant **Pinkus et Dernies**[27] et conduit à un dépôt blanc dont le poids diminue jusqu'à 400° (Fig. 26). Cependant, il ne faut pas sécher à cette température, car l'oxyde Bi_2O_3 jaune est souillé d'oxyde inférieur noir. Celui-ci disparaît très lentement au cours du chauffage ultérieur et notamment entre 758 et 946°; à cette température, on compte que l'oxyde Bi_2O_3 est obtenu à l'état de pureté.



Courbes de thermolyse des dérivés du bismuth:
Fig. 25. Bismuthoiodure d'hexaméthylène tétramine:
Fig. 26. Cupferronate;
Fig. 27. Pyrogallate;
Fig. 28. Gallate;
Fig. 29. Complexe interne avec la salicylaldoxime;
Fig. 30. Oxinate;
Fig. 31. Complexe avec le mercaptobenzothiazole

Bibliographie p. 183/184.

W. Précipitation par le pyrogallol

Nous avons répété le mode opératoire de **Feigl et Ordelt**[28] qui prétendent arriver au composé $C_6H_3O_3Bi$ jaune que l'on peut sécher à 110°. La courbe tracée (Fig. 27) est décroissante jusqu'à 140° où se produit une brusque décomposition avec libération d'oxyde de carbone. Le résidu entre 191 et 409° est un mélange de bismuth, d'oxyde et de charbon. La courbe monte ensuite lentement et, à 841°, on arrive à l'oxyde Bi_2O_3.

X. Précipitation par l'acide gallique

Suivant le mode opératoire de **Kieft et Chandlee**[29], nous avons obtenu un précipité jaune soufre, instable, de formule voisine de celle du dermatol $C_6H_2(OH)O_2CO_2Bi.2H_2O$, mais, que l'on ne peut cependant proposer pour la pesée. La courbe de thermolyse (Fig. 28) indique une perte de poids continue avec palier oblique entre 60° et 140°. L'oxyde Bi_2O_3 légèrement souillé de bismuth est obtenu à 948°.

Y. Précipitation en complexe interne avec la salicylaldoxime

Le précipité formé, en milieu neutre, suivant le travail de **Flagg et Furman**[30] n'a pas de composition simple; il conduit (Fig. 29) à un palier légèrement incliné entre 90 et 190° que l'on ne peut pas, cependant considérer pour un dosage. La destruction de la matière organique (odeur tenace et désagréable!) se fait jusqu'à 310°; après quoi, le charbon brûle; le bismuth s'oxyde et l'on arrive au produit Bi_2O_3 à partir de 877°; c'est la forme de pesée.

Z. Précipitation par l'oxine

Le mode opératoire suivi est celui de **Hecht et Reissner**[31] qui suggèrent la pesée à 140° du complexe interne $(C_9H_6ON)_3Bi$. Cependant, la courbe tracée (Fig. 30) ne présente pas de palier pour cette température; elle y est même rapidement décroissante. A 798°, on arrive à l'oxyde Bi_2O_3, légèrement souillé de bismuth. Nous sommes donc obligés de proposer l'abandon de cette méthode.

AA. Précipitation par le mercaptobenzothiazole

En effectuant la précipitation suivant le mémoire de **Spacu et Kuraš**[32], on arrive à un précipité surchargé en hydroxyde de bismuth, car, il faut opérer en milieu légèrement ammoniacal. L'ensemble donne dans la courbe (Fig. 31), un palier horizontal s'étendant jusqu'à 173°. Le résidu à 497° est un mélange de bismuth et d'oxyde Bi_2O_3, puis, l'oxydation lente se manifeste, mais, il faut maintenir le creuset à 927° pour obtenir un poids constant en Bi_2O_3.

Bibliographie p. 183/184.

AB. Précipitation par le thionalide

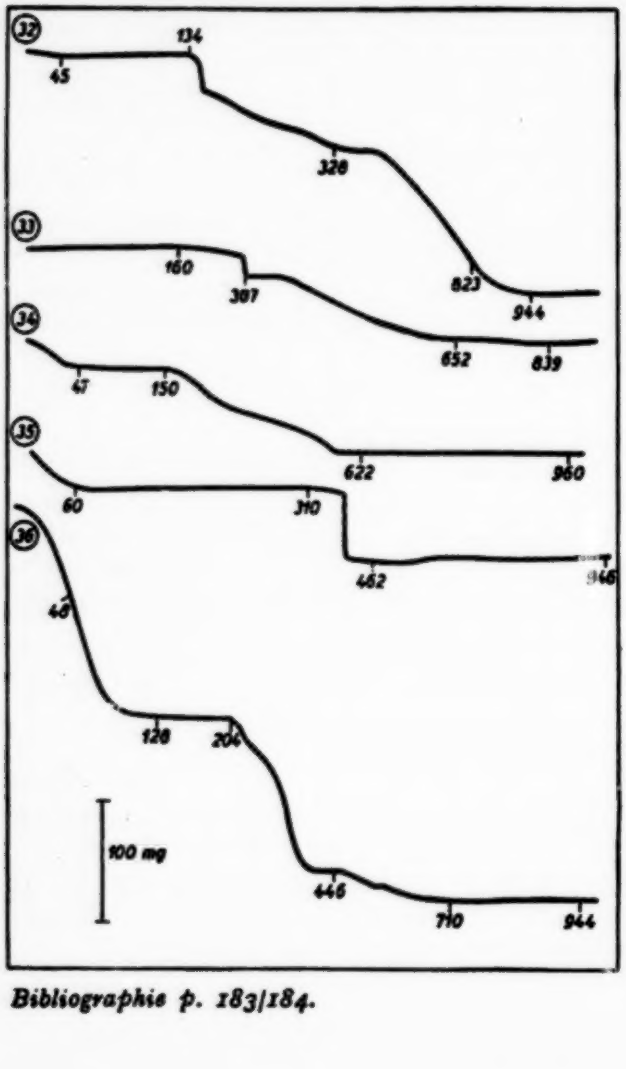
Le dérivé de formule Bi $(C_{12}H_{10}ONS)_3.H_2O$ a été formé suivant le mémoire de R. Berg et W. Roebling[34] qui recommandent de le sécher à 100°. La précipitation est quantitative (test avec la thio-urée); il faut éviter l'emploi d'un excès d'alcool dans la solution du réactif. La courbe tracée (Fig. 32) indique l'existence d'un palier horizontal s'étendant de 45° à 134°, valable pour le dosage automatique et s'adaptant à la formule Bi $(C_{12}H_{10}ONS)_3$. Le résidu de la calcination au-dessus de 944° est un mélange d'oxyde Bi_2O_3 et de sulfate $SO_4(BiO)_2$, inutilisable pour l'analyse.

AC. Précipitation avec l'antipyrine-méthylèneamine

Le réactif n'étant pas commercial, nous l'avons préparé synthétiquement au laboratoire. Le mode opératoire dû à Takaki et Takasi[35] nous conduit au précipité orangé de bismutho-iodure $[(C_{11}H_{11}N_2OCH_2)_3N]_2 . 3\ HBiI_4$ qui offre un palier horizontal jusqu'à 160° environ. Les auteurs avaient proposé de le sécher à 110°. On observe deux paliers très courts à 307° et à 572° avant d'arriver à l'oxyde Bi_2O_3, chargé d'iode comme dans les cas analogues où intervient un bismuthoiodure, à 839°.

AD. Précipitation avec le phényldithiobiazolone thiol

Le précipité rouge-brique de formule $(C_8H_5N_2S_3)_3Bi. {}^1/_2\ H_2O$ est préparé en conformité de



Courbes de thermolyse des dérivés du bismuth;
Fig. 32. Complexe avec le thionalide;
Fig. 33. Complexe avec l'antipyrine-méthylèneamine;
Fig. 34. Complexe avec le phényldithiobiazolone thiol;
Fig. 35. Phénylarsinate;
Fig. 36. Complexe avec l'α-naphtoquinoléine

vue avec l'auteur, M. MAJUMDAR[26] qui a eu la grande obligeance de mettre le réactif à notre disposition. La courbe (Fig. 34) indique un palier bien horizontal allant de 40 à 150°. (MAJUMDAR indique 105° pour la température de séchage). Ce palier peut servir pour le dosage automatique (avec $^1/_2$ H_2O). La précipitation s'effectue bien ainsi que le lavage et le séchage. Le résidu au-dessus de 600° est l'oxyde Bi_2O_3 formé suivant un palier bien horizontal.

AE. Précipitation par l'acide phénylarsinique

MAJUMDAR[27] forme le précipité de formule C_6H_5-AsO_3BiOH avec l'acide phénylarsinique. La courbe de pyrolyse (Fig. 35) accuse un palier bien horizontal, allant de 60 à 300—310° et pouvant convenir pour le dosage automatique. Le résidu jaunâtre est un mélange d'arséniate et d'oxyde de bismuth.

AF. Précipitation en complexe interne avec l'α-naphtoquinoléine

Le bismutho-iodure d'α-naphtoquinoléine obtenu par la méthode de HECHT ET REISSNER[32] nous a conduits à des courbes de thermolyse non reproductibles, comportant un palier à une température inférieure à 300° (Fig. 36), palier qui ne correspond pas toujours à un corps de même masse moléculaire apparente (nous avons trouvé successivement 1959 et 1425 au lieu de 897). Dans ce deuxième cas, un lavage du précipité obtenu, avec le benzène, entraîne de l'amine occluse. Le palier final au-dessus de 900° correspond à l'oxyde Bi_2O_3. La méthode ne peut pas être retenue pour le dosage automatique. De plus, elle ne semble pas devoir être conseillée pour le dosage ordinaire avec pesée de l'oxyde Bi_2O_3 car, la destruction de la matière organique donne des produits toxiques.

REMERCIEMENTS

Nous avons l'agréable devoir de remercier chaleureusement M. ROSIN (Rahway N.J.) ET M. MAJUMDAR, Calcutta qui nous ont envoyé gracieusement des réactifs rares, M. DAT XUONG (Paris) qui a préparé plusieurs échantillons de l'α-naphtoquinoléine et M. ROSSETTI (Paris) qui s'est chargé d'effectuer les spectres de DEBYE ET SCHERRER afin de savoir si les „oxydes noirs" rencontrés dans cette étude correspondaient à des corps définis.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Le tableau ci-dessous fournit un résumé des réactifs pondéraux du bismuth, des formes de pesée et des températures convenables pour l'obtention des poids constants. Les réactifs marqués d'un * conviennent pour le dosage automatique.

Bibliographie p. 183/184.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant Precipitating reagent Fällungsmittel	Forme de pesée Form in which weighed Bestimmung als	Limites de température Temperature limits Temperaturgrenzen (°C)
*Formaldéhyde	Bi	73-150°
Glucose	Bi (impur)	aucune
Acide hypophosphoreux	Bi (impur)	48-230°
Plomb	Bi	65-113°
*Carbonate d'ammonium	$CO_3(BiO)_2$	68-308°
Pyridine	Bi_2O_3	>960°
*Chlorure d'ammonium	$ClBi(OH)_2$	<258°
*Chlorure d'ammonium	ClBiO	328-805°
Chlorure d'ammonium	Bi_2O_3	>950°
*Iodure de potassium	IBiO	<307°
Acide iodique	néant	aucune
Hydrogène sulfuré	néant	aucune
Thiosulfate de sodium	néant	aucune
*Sulfite de sodium	$SO_4(BiO)_2$	475-946°
*Acide sulfurique	$(SO_4)_3Bi_2$	236-405°
Acide sulfurique	$SO_4(BiO)_2$	810-975°
Acide sulfurique + Eau	$SO_4(BiO)_2$	854-962°
Acide sélénieux	Bi_2O_3	>948°
Acide azotique + Eau	Bi_2O_3	>650°
*Phosphate diammonique	PO_4Bi	379-950°
*Acide arsénique	AsO_4Bi	47-400°
Bichromate de potassium	néant	aucune
Molybdate d'ammonium	néant	410-840°
Chromithiocyanate de potassium	néant	aucune
*Chlorure de cobalti- triéthylène diamine + Iodure de potassium	$(BiI_4)_3\ (CoEn_3)I$	<188°
*Formiate d'ammonium	$CO_3(BiO)_2$	45-155°
*Formiate d'ammonium	Bi_2O_3	>370°
Benzoate d'ammonium	Bi_2O_3	>623°
Hexaméthylène tétramine + Iodure de potassium	néant	aucune
Cupferron	Bi_2O_3	758-946°
Pyrogallol	néant	191-409°
Acide gallique	néant	aucune
Salicylaldoxime	Bi_2O_3	>877°
Oxine	néant	aucune
Mercaptobenzothiazole	Bi_2O_3	>927°
*Thionalide	$Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3$	45-134°
Antipyrine-méthylèneamine	Bi_2O_3	>839°
*Phénydithiobiazolone-thiol	$(C_8H_5N_2S_3)_3Bi \cdot {}^1/_2\ H_2O$	40-150°
Phényldithiobiazolone-thiol	Bi_2O_3	>600°
*Acide phénylarsinique	$C_6H_5AsO_4Bi$	60-300°
α-Naphtoquinoléine	Bi_2O_3	>900°

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les 36 courbes de thermolyse des précipités servant à doser pondéralement le bismuth. Ils retiennent 15 méthodes pouvant convenir au dosage automatique. La préférence des auteurs va à celles qui utilisent le thionalide, le phényldithiobiazolone-thiol et l'acide phénylarsinique. Une étude critique effectuée simultanément par l'un de nous sur les méthodes que nous avons sélectionnées, semble prouver que la meilleure méthode actuelle pour le dosage pondéral du bismuth est celle au phényldithiobiazolonethiol de MAJUMDAR. Les auteurs proposent d'abandonner, comme ne donnant pas de palier de poids constant ou pour caractère non quantitatif ou pour non correspondance avec la formule annoncée, les méthodes de précipitation avec le glucose, l'acide hypophosphoreux, l'acide iodique, l'hydrogène sulfuré, le thiosulfate de sodium, le bichromate de potassium, le molybdate d'ammonium, le chromithiocyanate de potassium, l'hexaméthylène tétramine, le pyrogallol, l'acide gallique, l'oxine, l'antipyrine- méthylèneamine et l'α-naphtoquinoléine.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the authors have traced the 36 pyrolysis curves of the precipitates used for the gravimetric determination of bismuth. They have retained 15 methods suitable for the automatic determination. In particular, they recommend the methods using thionalide, phenyldithiobiazolone-thiol, and phenylarsonic acid. A critical examination of the methods selected for the gravimetric determination of bismuth seems to show that MAJUMDAR's phenyldithiobiazolonethiol is the best available at present. The authors suggest the rejection (because constant weight is not reached, or because quantitative precipitation does not occur, or because the formula of the compounds formed does not tally with the one presumed) of the precipitation methods using glucose, hypophosphorous acid, iodic acid, hydrogen sulphide, sodium thiosulphate, potassium bichromate, ammonium molybdate, potassium chromic thiocyanate, hexamethylenetetramine, pyrogallol, gallic acid, oxine, antipyrine-methyleneamine, and α-naphthoquinoline.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowaage von CHEVENARD wurden die 36 Thermolysekurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung des Wismuts dienen. 15 Methoden, die sich zur automatischen Bestimmung eignen, werden beibehalten. Die Verfasser ziehen die Methoden vor, welche Thionalid, Phenyldithiobiazolonthiol und Benzolarsinsäure verwenden. Einer von uns hat die gewählten Methoden gleichzeitig kritisch untersucht und vergliechen; darnach scheint die Phenyldithiobiazolonthiol Methode von MAJUMDAR gegenwärtig die beste gravimetrische Bestimmungsmethode für Wismut zu sein. Die Methoden, welche Glukose, unterphosphorige Säure, Jodsäure, Schefelwasserstoff, Natriumthiosulfat, Kaliumbichromat, Ammoniummolybdat, Kaliumchromithiocyanat, Hexamethylen tetramin, Pyrogallol, Gallussäure, Oxin, Antipyrin/Methylenamin, und α-Naphthochinolin verwenden, sollen verworfen werden, da sie entweder keine Stufe von konstantem Gewicht geben, oder nicht quantitativ sind oder nicht mit der angekündigten Formel übereinstimmen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. KALLMANN ET F. PRISTERA, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 8.
[2] L. VANINO et F. TREUBERT, *Ber.*, 31 (1898) 1303.
[3] J. COUSIN, *J. pharm. Chim.*, 28 (1923) 179.

[4] W. Mawrow et F. Muthmann, *Z. anorg. Chem.*, 13 (1897) 209.
[5] R. Meineke, *Lehrbuch der chem. Analyse*, 2 (1904) 45.
[6] E. A. Ostroumov, *Zadovskaya Lab.*, 8 (1939) 1226; *C. A.* 34 (1940) 5779.
[7] G. Luff, *Z. anal. Chem.*, 63 (1923) 330.
[8] F. Hecht et R. Reissner, *Z. anal. Chem.*, 103 (1935) 283.
[9] Buisson et Ferray, *Monit. scient.*, 3 (1873) 903; *Z. anal. Chem.*, 13 (1874) 61.
[10] L. Moser, *Z. anal. Chem.*, 45 (1906) 19.
[11] F. Faktor, *Pharm. Post*, 33 (1900) 301, 317.
[12] T. Gaspar y Arnal et J. M. Poggio-Mesorana, *Anales fis. y quim* (*Madrid*), 43 (1947) 439.
[13] O. Funakoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 10 (1935) 359.
[14] J. Löwe, *J. Prakt chem.*, 74 (1858) 344.
[15] A. Stähler et W. Scharfenberg, *Ber.*, 38 (1905) 3865.
[16] W. R. Schöller et E. F. Waterhouse, *Analyst*, 45 (1920) 435.
[17] W. C. Bladsdale et W. C. Parle, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 352.
[18] A. Stähler, *Chem. Ztg*, 31 (1907) 615.
[19] H. Salkowski, *J. prakt. Chem.*, 104 (1868) 170.
[20] J. Löwe, *J. prakt. Chem.*, 67 (1856) 464.
[21] E. H. Miller et F. van Dyke, *J. Am. Chem. Soc.*, 27 (1905) 116.
[22] C. Mahr, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 6; *Z. anorg. Chem.*, 208 (1932) 313.
[23] G. Spacu et G. Suciu, *Z. anal. Chem.*, 79 (1929) 196.
[24] S. Kallmann, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 897.
[25] P. P. Solodovnikov, *Trans. Kirov. Inst. Chem. Tech. Kasan*, No 8 (1940) 60; *C.A.* 35 (1941) 2438.
[26] Y. Kakita, *J. Chem. Soc. Japan.*, 65 (1944) 435; *C.A.* 41 (1947) 3393.
[27] A. Pinkus et J. Dernies, *Bull. soc. chim. belg.*, 37 (1928) 267.
[28] F. Feigl et H. Ordelt, *Z. anal. Chem.*, 65 (1925) 448.
[29] L. Kieft et G. C. Chandlee, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 392.
[30] J. F. Flagg et N. H. Furman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 529.
[31] F. Hecht et R. Reissner, *Z. anal. Chem.*, 103 (1935) 261.
[32] F. Hecht et R. Reissner, *Z. anal. Chem.*, 103 (1935) 88.
[33] G. Spacu et M. Kuraš, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 88.
[34] R. Berg et W. Roebling, *Angew. Chem.*, 48 (1935) 597.
[35] S. Takaki et Y. Takasi, *J. pharm. Soc. Japan.* 56 (1936) 405; *C.A.*, 30 (1936) 6670.
[36] A. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, 21 (1944) 240 et 347.
[37] A. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, 21 (1944) 119, 187, 188; 22 (1945) 313.
[38] G. H. Bailey, *J. Chem. Soc.*, 51 (1887) 679.
[39] A. Jewsbury et G. H. Osborn, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 652.

Reçu le 6 mai 1950

PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC CATIONS
PART II

by

MICHAEL LEDERER

Science Department, Newcastle Technical College, Newcastle, N. S. W. (Australia)

INTRODUCTION

Paper chromatography has become an established branch of analytical chemistry in the short span of six years. The many separations which have been achieved since CONSDEN, GORDON AND MARTIN[1] first separated mixtures of amino acids, indicate that any mixture of water-soluble compounds can be resolved as long as the correct solvent is used. The search for solvents in most cases has not been systematic since the technique is so simple that one can try many solvents and obtain a satisfactory one by trial and error. The lack of a satisfactory theoretical approach was also noted in a recent review by CLEGG[2]. However many generalisations are well known. Homologous series of aliphatic compounds such as amino acids[1] hydroxamic acids[3] and fatty acids[4] usually have a constant R_F difference with every increase in the number of carbon atoms. The alkaline earths have also been shown to give an increase in R_F value with a decrease in atomic number[5,6] thus showing that the R_F value is related to the fundamental properties of compounds.

The separation of metals was mainly carried out with a view to achieve separation of certain mixtures to develop specific tests for one metal or to obtain a solvent pair suitable for two dimensional analysis of complex mixtures[7,8].

The first systematic work to investigate some of the variables of inorganic paper chromatography was the examination of the solvent butyl alcohol with additions of different acids[6]. This study showed that complex formation between the acid dissolved in the solvent and the metal ion largely determines the R_F value and while in butanol containing HNO_3 only uranyl ions travelled a fair distance ($R_F = 0.4$) and all other ions not ($R_F = 0.1$—0.2) in butanol containing either HCl or HBr those metals which tend to form coordination compounds with halides (Cd, Hg, Bi, Pt, Pd, etc.) all had high R_F values (0.6—1.0). It has also been shown that the alcohol employed as the solvent will change the R_F value and in general the higher the alcohol the lower the R_F value[8].

References p. 190.

In this paper a series of aliphatic alcohols was examined each containing approximately the same quantity of water and hydrochloric acid and the change of R_F value with the number of carbon atoms of the alcohol investigated.

DISCUSSION

As indicated previously[8] the R_F value increased in most cases as the molecular weight of the alcohol decreased or as the solubility in the alcohol increased. It was found however that the behaviour of all cations could be generalised and a few definite types recognised. As far as can be determined from the examination of four alcohols, for most metals the R_F value-alcohol curve is S-shaped. In higher alcohols the R_F value is between 0 and 0.02, during five to six decreases in the number of carbon atoms it increases evenly till it reaches a maximum between $R_F = 0.9—1.0$.

Depending on the metal this curve will be situated anywhere along the abscissa. Thus Fe, Co and Ni do not reach a maximum at all and only begin to increase their R_F values with the C4 alcohol, while of Tl^{+3}, Hg^{+2} and Au^{+3} we can only observe the upper part of the S-curve with a maximum obtained in butyl alcohol.

Intermediates between these extremes are metals like Bi, Cd, Be and Pd where the change from an R_F of 0·25 to that of 1.0 occurs between the C5 and C2 alcohols.

In addition to this general behaviour of metals we find an anomalous behaviour in two types of ions. The first are those precipitated by the solvent such as Ag^+, Tl^+, Pb^{+2}, and the second like As^{+3} and MoO_4^{-2} which do not appreciably change their R_F values with the different solvents. No satisfactory explanation can be given for this behaviour of As^{+3} and MoO_4^{-2}, but it is interesting to note that both are anionic under the condition of the chromatogram.

EXPERIMENTAL:

Preparation of solvents

Amyl alcohol was shaken with an equal volume of 2*N* Hydrochloric acid and the upper layer used as the solvent.

Butyl alcohol was shaken with an equal volume of 1*N* Hydrochloric acid and the upper layer separated and used as the solvent.

Isopropyl alcohol is miscible with aqueous hydrochloric acid and to obtain a solvent similar to the two above 90 ml of *iso*propylalcohol were mixed with 10 ml of 5*N* HCl.

Ethyl Alcohol 90 ml were mixed with 10 ml 5*N* HCl.

Development

Battery jars 24 cm × 20 cm × 30 cm with fitting glass lids were used and 200 ml of solvent placed on the floor of the jar. When amyl alcohol or butyl alcohol were used the lower layer of the solvent was placed in two 250 ml beakers and these stood on the floor of the jar. Whatman No 2 or Ekwip No. 1 filter paper sheets 22 cm × 26 cm were employed and shaped into cylinders held together by one pin at the top of the cylinder. Spots of the solution of the metals were placed on the paper about 3.5 cm from the lower end of the paper and marked with pencil. The development was achieved by letting the solvent travel over the paper by capillary ascent by standing the cylinders in the solvent as described by WILLIAMS AND KIRBY[6].

After 12 - 14 hours the solvent has travelled about 20 cm and the paper is dried and held over H_2S or sprayed with a suitable reagent by means of an Agla atomiser.

R_F Values:

The R_F values here reported are with reference to the first liquid front, a practice not observed in Part I of this paper, where the second or aqueous front was taken as reference line. However both *iso*propyl and ethyl alcohol produce only one liquid front, and therefore to obtain comparative values the top line of the solvent was taken for reference in all cases. The R_F values reported for butyl alcohol in this paper will therefore all be lower than the ones reported previously. Tables I and II give the R_F values obtained in the four alcohols examined. Fig. 1. shows the variation of R_F value with chain length of alcohol for representative examples of each type discussed. Examples 1 — 5 show the ascending part of the curve given by metals of intermediate R_F values. Examples 6 — 10 are those metals which reach a limiting R_F value. 11 and 12 are As^{+3} and MoO_4^{-2} which do not change the R_F value directly with the solvent. Vanadate 13 gives the regular increase characteristic of most metals. 14 and 15 are insoluble chlorides precipitated in the paper and 16 — 20 are examples of metals rising from an R_F value of 0 to about 0.5.

TABLE I

	Metal	Ethyl Alcohol	*iso*Propyl alcohol	Butyl alcohol	Amyl alcohol
1	Ag^+	0.02	0.06	0.0	0.0
2	Hg^+	0.08 & tail	0.05		
3	Pb^{+2}	0.16	0.03	0.0	0.0
4	Hg^{+2}	1.0 .	1.0	0.60	0.55
5	Bi^{+3}	0.94	0.84	0.41	0.22
6	Cu^{+2}	0.47	0.28	0.05	0.02
7	Cd^{+2}	1.0	0.84	0.37	0.23
8	As^{+3}	0.50	0.66	0.46	0.41
9	Sb^{+3}	0.85	0.77	tails	
10	Sn^{+2}	0.97	0.88	0.55	0.52
11	Fe^{+3}	0.56	0.35	0.05	0.02
12	Mn^{+2}	0.36	0.37	0.06	
13	Co^{+2}	0.32	0.27	0.03	0.03
14	Ni^{+2}	0.34	0.23	0.03	0.0
15	Al^{+3}	0.37	0.35	0.04	
16	Cr^{+3}	0.47	0.28	0.04	
17	Zn^{+2}	0.93	0.87	0.51	
18	Ba^{+2}	0.04	0.05	0.0	
19	Sr^{+2}	0.11	0.11	0.0	
20	Mg^{+2}	0.33	0.23	0.07	
21	K^+	0.08	0.15	0.06	
22	Cs^+	0.05	0.13	0.06	
23	Rb^+		0.13	0.06	

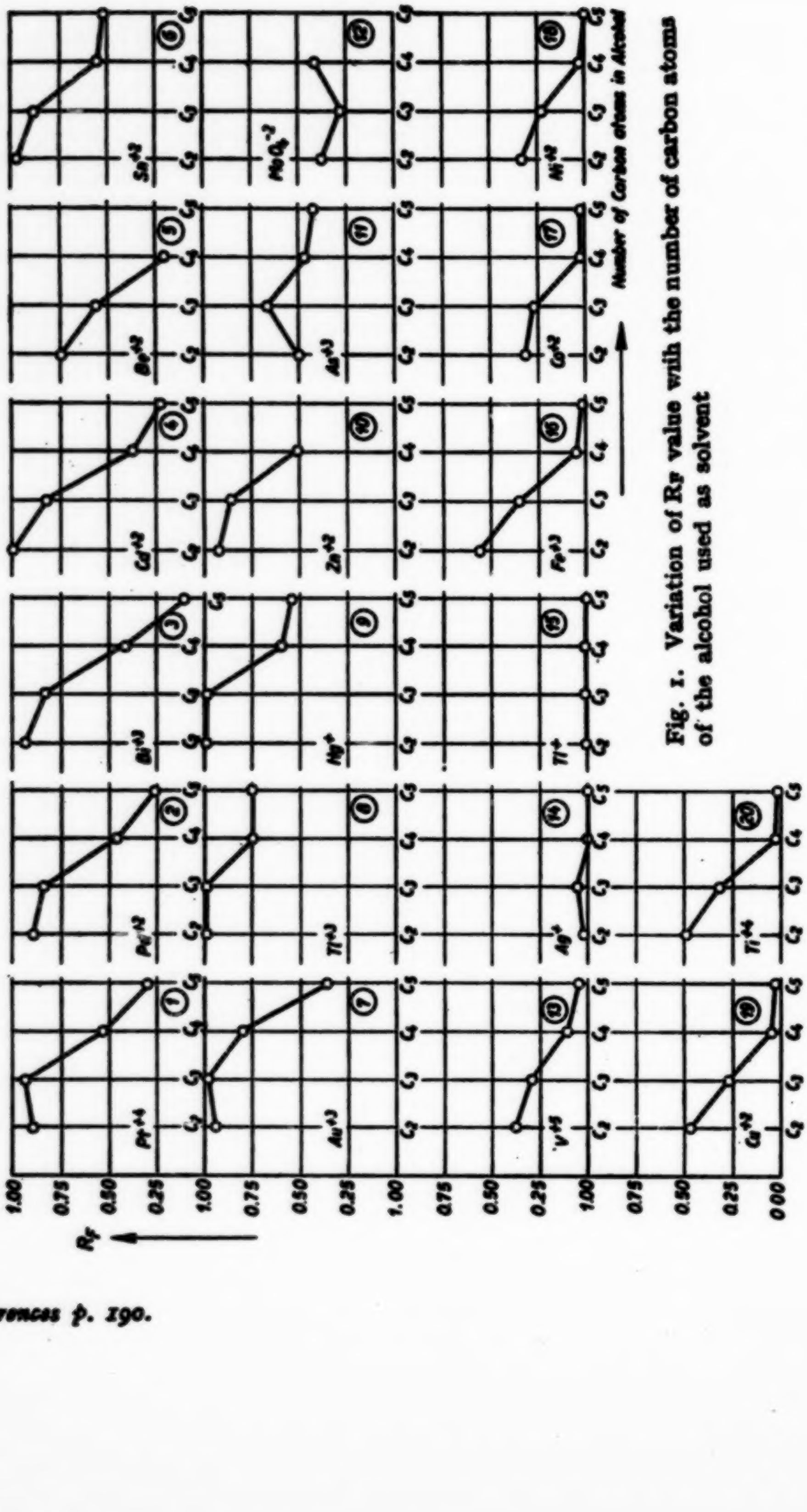


Fig. 1. Variation of R_F value with the number of carbon atoms of the alcohol used as solvent

TABLE II

	Metal	Ethyl alcohol	*iso*Propyl alcohol	Butyl alcohol	Amyl alcohol
24	Pt^{+4}	0.90	0.95	0.54	0.30
25	Pd^{+2}	0.90	0.85	0.46	0.26
26	Au^{+3}	0.95	1.0	0.80	0.36
27	UO_2^{+2}	0.57	0.36	0.12	
28	MoO_4^{-2}	0.37	0.28	0.40	
29	Ti^{+4}	0.50	0.33	0.03	0.02
30	V^{+5}	0.38	0.30	0.11	0.05
31	Tl^{+3}	1.0	1.0	0.74	0.75
32	Tl^{+}	0.0	0.0	0.0	0.0
33	Be^{+2}	0.70	0.62	0.20	
34	In^{+3}	0.65	0.44	0.20	
35	Th^{+4}	0.12	0.14	0.01	
36	Y^{+3}			0.03	
37	Er^{+3}			0.02	
38	Ce^{+3}	0.07	0.06	0.02	
39	"Didymium"	0.11	0.07	0.02	
40	Zr^{+4}	0.0	0.02		

PRACTICAL RESULTS

By utilising the principles discovered here it was possible to separate a number of mixtures not separable in butanol hydrochloric acid mixtures. All possible separations are evident from the R_F value tables but a few important ones are listed here.

Thallium and Mercury

By the use of amyl alcohol these two are well separated and move well away from gold as well as all other metals giving a distinctive test for both. Thallium is sprayed with aqueous potassium iodide giving a brown spot and mercury is held over H_2S giving a black spot.

Zirconium

By the use of ethyl alcohol zirconium is separated completely from aluminium and forms adjacent zones to cerium didymium and thorium. Thus a fluorescent spot in the $R_F = 0.0$ region after spraying with 8-hydroxyquinoline is a satisfactory test for zirconium in presence of these metals.

Ethyl alcohol

The use of this solvent for the many separations which are possible is also one of the unexpected results of this work. As commercial ethyl alcohol is readily available even to school laboratories it is hoped that it will be extensively employed for separations such as: Pb, Cu, Bi, Cd; Zr, Ce, Al, Be; Fe from Co and Ni, Ba and Sr, As and Sb as well as many others.

SUMMARY

The R_F values of some metals were measured in ethyl *iso*propyl butyl, and amyl alcohols containing hydrochloric acid.

The R_F value increase in most cases with a decrease in the number of carbon atoms of the alcohol. Specific separations were obtained for thallium and zirconium.

RÉSUMÉ

Les valeurs de R_F de quelques métaux ont été mesurées dans les alcools éthylique, *iso*propylique, butylique et amylique, renfermant de l'acide chlorhydrique.

Ces valeurs de R_F augmentent, dans la plupart des cas, lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'alcool diminue. La séparation thallium — zirconium peut être spécifique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die R_F-Werte einiger Metalle wurden in salzsäurehältigem Äthyl-, *iso*Propyl-, Butyl- und Amyl- alkohol bestimmt.

In den meisten Fällen nehmen die R_F-Werte zu, wenn die Anzahl der C-Atome des Alkohols abnimmt. Thallium und Zirconium können spezifisch getrennt werden.

REFERENCES

[1] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
[2] D. L. Clegg, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 48.
[3] Mrs. A. Thompson. M. Sc, *Thesis*, Sydney University.
[4] R. L. Reid and M. Lederer, unpublished work.
[5] T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis, and R. P. Linstead, *Nature*, 162 (1948) 691.
[6] Part I of this paper, M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 629.
[7] M. Lederer, *Nature*, 162 (1948) 776, *Ibid.*, 163 (1949) 598, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 476.
F. H. Pollard, J. P. W. McOmie, and H. M. Elbeih, *Nature*, 163 (1949) 293.
[8] M. Lederer, *Science*, in press.
[9] R. J. Williams and H. Kirby, *Science*, 107 (1948) 481.

Received June 16th, 1950

PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC CATIONS
PART III

by

W. R. WALKER AND M. LEDERER

Science Department, Newcastle Technical College, Newcastle, N.S.W. (Australia)

INTRODUCTION

In Part II of this paper[1] the relationship between R_F values of inorganic cations and the molecular weight of the aliphatic alcohol used as solvent, has been shown.

Mixtures of solvents have previously been used for certain separations[2, 3].

In this paper mixtures of the aliphatic alcohol used in Part II with a similar concentration of hydrochloric acid, were taken as solvents and the R_F values of important cations examined.

DISCUSSION

The answer to the question of the effect of mixed solvents can be seen in Table I and Figs 1 and 2—*a mixture of two solvents gives lower R_F values than the mean of the two components*. However, a mixture of ethyl and *iso*propyl alcohols gives R_F values lower than either component. With the butyl - *iso*propyl alcohol mixture the above statement is true except that Cd^{+2}, Bi^{+3}, Sn^{+2}, Pd^{+2} and Tl^{+3} give intermediate R_F values, whilst a mixture of amyl and butyl alcohols gives similar results. -

The use of R_F — solvent curves as in Fig. 2 is valuable for *choosing a solvent* for a particular separation.

EXPERIMENTAL

Preparation of solvents

1. Ethyl alcohol (90 ml) and *iso*propyl alcohol (90 ml) were mixed with 5*N* hydrochloric acid (20 ml).
2. Butyl alcohol (90 ml) and *iso*propyl alcohol (90 ml) were mixed with 5*N* hydrochloric acid (20 ml).
3. Butyl alcohol (100 ml) and amyl alcohol (100 ml) were shaken with *N* hydrochloric acid (200 ml) and the upper layer separated and used as solvent.

Development and measurement of R_F values were the same as in Part II of this paper.

References p. 194.

TABLE I

	1	A	2	B	3	C	4
ion	Ethyl alcohol	Ethyl + *Iso*-propyl alcohols	*Iso* propyl alcohol	*Iso*-propyl + Butyl alcohols	Butyl alcohol	Amyl + Butyl alcohols	Amyl alcohol
Pb^{+2}	0.16	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
Al^{+3}	0.37	0.23	0.35	0.08	0.04	0.00	
Cr^{+3}	0.47	0.17	0.28	0.07	0.04	0.00	
Ba^{+2}	0.04	0.02	0.05	0.04	0.00	0.00	
Sr^{+2}	0.11	0.07	0.11	0.05	0.00	0.00	
Co^{+2}	0.32	0.15	0.27	0.08	0.03	0.01	0.03
Ni^{+2}	0.34	0.15	0.23	0.09	0.03	0.02	0.00
Ag^{+}	0.02	0.02	0.06	0.03	0.00	0.01	0.00
Mn^{+2}	0.36	0.22	0.37	0.08	0.06	0.01	
Ti^{+4}	0.50	0.32	0.33	0.04	0.03	0.01	0.02
Fe^{+3}	0.56	0.42	0.35	0.11	0.05	0.02	0.02
Cu^{+2}	0.47	0.27	0.28	0.12	0.05	0.03	0.02
UO_2^{+2}	0.57	0.29	0.36	0.14	0.12	0.05	
MoO_4^{-2}	0.37	0.20	0.28	0.23	0.40	0.20	
Cd^{+2}	1.00	0.75	0.84	0.73	0.37	0.22	0.23
Bi^{+3}	0.94	0.68	0.84	0.65	0.41	0.31	0.22
Zn^{+2}	0.93	0.88	0.87	0.80	0.51	0.31	
Pt^{+4}	0.90	0.70	0.95	0.78	0.54	0.36	0.30
As^{+3}	0.50	0.43	0.66	0.44	0.46	0.41	0.41
Sn^{+2}	0.97	0.86	0.88	0.82	0.55	0.42	0.52
Pd^{+2}	0.09	0.72	0.85	0.66	0.46	0.5	0.26
Au^{+3}	0.95	0.93	1.00	0.89	0.80	0.61	0.36
Tl^{+3}	1.00	0.98	1.00	0.94	0.74	0.75	0.75

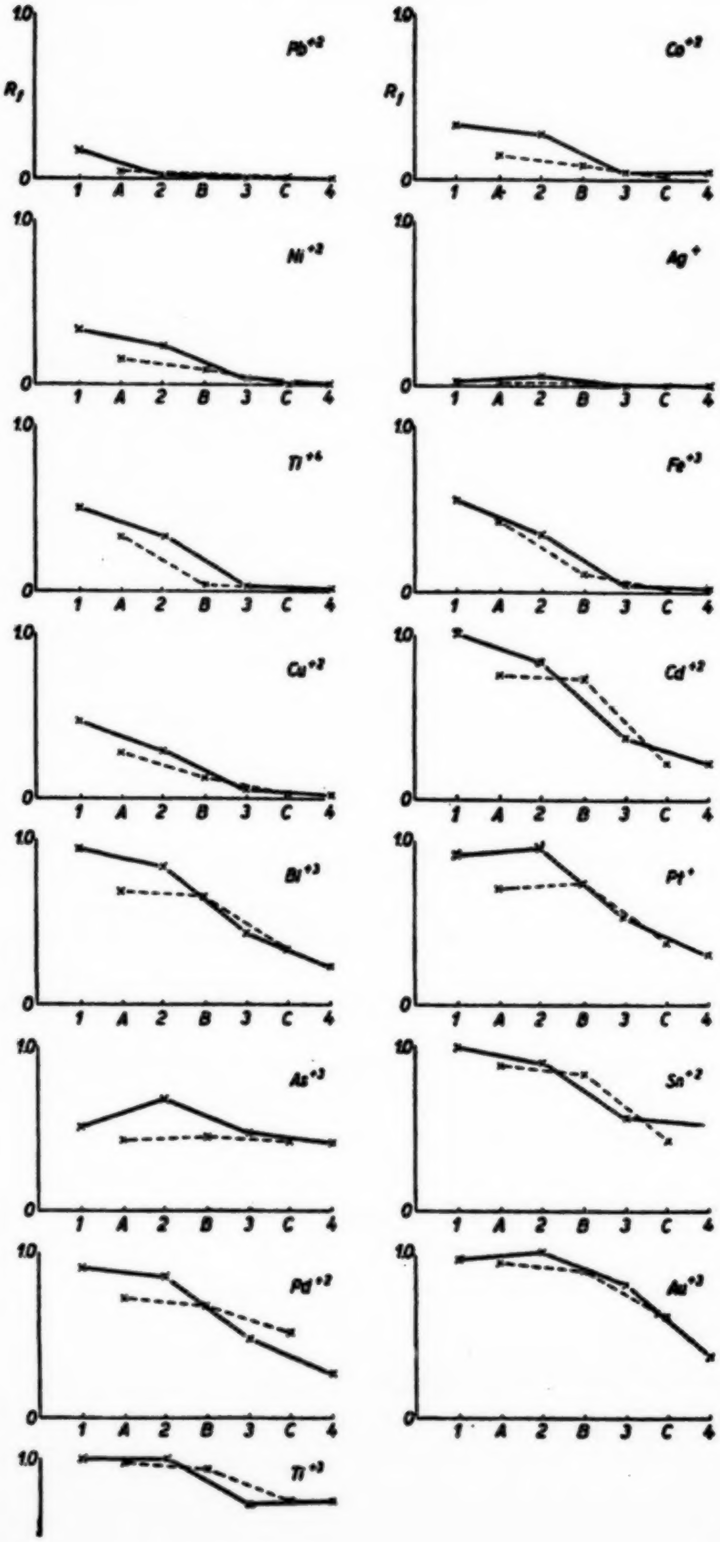


Fig. 1. Change of R_F value with pure solvents and mixtures for several metals.

References p. 194.

PRACTICAL RESULTS

An example of the use of R_F — solvent curves (Fig. 1) was seen in the separations of the "copper group" (Cu^{+2}, Hg^{+2}, Bi^{+3}, Cd^{+2}, Pb^{+2}). As expected from Fig. 1, a mixture of ethyl and *iso*propyl alcohols gave perfect separation.

Again the R_F values of Al^{+3}, Cr^{+3}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Mn^{+2}, etc. were not found with amyl alcohol as solvent because it was believed that they would be almost zero.

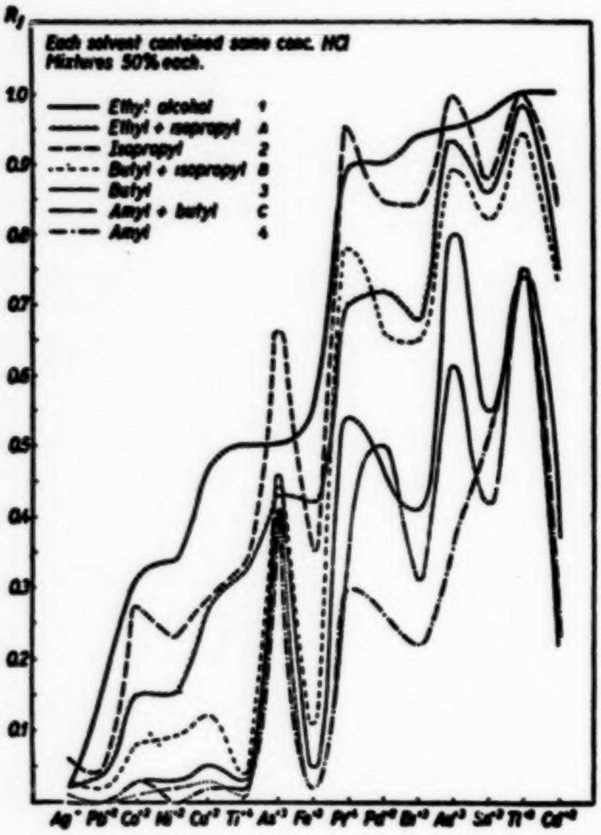


Fig. 2. Graphical representation of R_F values of different metals.
The R_F values of solvents 1, 2, 3, 4, A, B and C are joined by lines.

SUMMARY

Mixtures of aliphatic alcohols containing hydrochloric acid were examined as solvents for the paper chromatography of cations.

RÉSUMÉ

Des mélanges d'alcools aliphatiques, renfermant de l'acide chlorhydrique, ont été étudiés en vue de leur utilisation comme dissolvants en chromatographie des cations sur papier.

ZUSAMMENFASSUNG

Mischungen aliphatischer salzsäurehaltiger Alkohole wurden auf ihre Verwendbarkeit als Lösungsmittel zur Trennung der Kationen durch Verteilungschromatographie geprüft.

REFERENCES

[1] M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 185.
[2] F. J. R. Hird and V. M. Trikojus, *Australian J. Sci.*, 10 (19) 185.
[3] R. A. Evans, W. R. Parr, and W. C. Evans, *Nature*, 164 (1950) 674.

Received June 16th, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

V. ELECTROLYTIC DETERMINATION OF BISMUTH

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

Recently an accurate procedure was proposed by the author for the electrolytic determination of bismuth at constant current, using a perchloric acid-hydrazine sulfate medium[1]. In this paper another accurate procedure is proposed for detremining bismuth at constant current. This method, which has the advantage of being more rapid than the previous method, uses a nitric acid medium.

DEVELOPMENT OF THE METHOD

It was observed by the author that much better deposition of bismuth could be obtained by using solutions prepared from $Bi(NO_3)_3$ and nitric acid than by using solutions prepared by dissolving metallic bismuth in nitric acid. The author reasoned that this difference in behavior might be due to the fact that the nitrous acid formed while dissolving the sample in nitric acid could not be completely removed by boiling, and that this nitrous acid was having a deleterious effect on the electrodeposition of the bismuth. The thought occurred that if the nitric acid solution of the bismuth metal were boiled with hydrogen peroxide to ensure complete destruction of the nitrous acid improved deposition of the bismuth could be obtained. A few experiments showed, indeed, that much better deposits could be obtained as a result of this hydrogen peroxide treatment. However, the method was still not satisfactory so the investigation was continued.

It was recalled that SCHERRER, BELL AND MOGERMAN[2] had obtained better deposits of copper from nitric acid solutions, if a trace of hydrochloric acid were present during the electrolysis. Therefore, it was decided to investigate the effect of a trace of hydrochloric acid on the determination of bismuth. It was found that the use of a trace of hydrochloric acid did help considerably, and that the use of the hydrogen peroxide treatment and the hydrochloric acid together gave splendid results for bismuth.

The optimum amount of hydrochloric acid for the determination of bismuth was found to be about twice as much as was used by SCHERRER, BELL AND MOGERMAN[2] for the determination of copper.

References p. 194.

It was found that bismuth would not deposit on the anode as the oxide, if spiral anodes were used. Occasionally the spiral anodes seemed faintly stained after the electrolysis. This, however, was due to some peculiar anodization, since no weighable deposit could be detected.

The method is not applicable in the presence of lead since the lead by depositing as the lead dioxide on the anode may cause some bismuth to deposit as bismuth dioxide at the anode. Such elements as copper, antimony, and silver will contaminate the deposit. The maximum amount of bismuth that can be quantitatively deposited is about 0.35 gram.

EXPERIMENTAL

0.1, 0.2 and 0.3 gram portions of metallic bismuth were dissolved in 300 ml electrolytic beakers with 15 ml of nitric acid (1 to 1) by warming on the hot plate. 15 ml of water were added and the solutions boiled for 5 minutes. 10 ml of hydrogen peroxide (3%) were added and the solutions boiled for 10 minutes to destroy the hydrogen peroxide. The solutions were diluted to 190 ml and 7 ml of dilute hydrochloric acid (5 drops of concentrated HCl per 500 ml of water) added. The solutions were electrolyzed with stirring for 1 hour, using platium gauze cathodes and platinum spiral anodes. 2 amperes per sq. dm were used for the first 10 minutes and 1 ampere per sq.dm for the last 50 minutes. The electrodes were immersed in water and then in alcohol, dried at 110°C for 3 minutes, cooled and weighed. The results obtained for bismuth are shown in Table I. The method showed good accuracy and precision.

TABLE I

RESULTS FOR BISMUTH

Bismuth Present gram	Bismuth Found gram
0.1000	0.1001
0.1000	0.0998
0.1000	0.1002
0.2000	0.1997
0.2000	0.1997
0.2000	0.2002
0.3000	0.3002
0.3000	0.3001
0.3000	0.2997

SUMMARY

An accurate method is proposed for the electrolytic determination of bismuth. The electrolysis is conducted from a nitric acid medium. It is essential that the residual nitrous acid left in the solution after dissolving the sample with nitric acid be destroyed by boiling with hydrogen peroxide, and that the electrolysis be conducted in the presence of a trace of hydrochloric acid.

RÉSUMÉ

L'auteur propose une méthode précise pour le dosage du bismuth par électrolyse. Cette électrolyse s'effectue en solution nitrique. Il est nécessaire de chasser l'acide nitreux formé par dissolution du bismuth dans l'acide nitrique, par ébullition en présence d'eau oxygénée. D'autre part, l'électrolyse doit s'effectuer en présence de traces d'acide chlorhydrique.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine genaue Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Bismuth wird vorgeschlagen. Die Elektrolyse wird in salpetersäurer Lösung durchgeführt. Es ist wesentlich, dass die salpetrige Säure, die nach der Auflösung der Probe in Salpetersäure zurückbleibt, durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört und dass in Gegenwart von einer Spur Salzsäure elektrolysiert werde.

REFERENCES

[1] G. NORWITZ, *Analyst*, 75 (1950) 473.

[2] J. A. SCHERRER, R. K. BELL, AND W. D. MOGERMAN, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 22 (1939) 697.

Received July 22nd, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

VI. ELECTROLYTIC DETERMINATION OF SILVER AFTER A SILVER CHLORIDE PRECIPITATION

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

Silver is frequently determined as the silver chloride. In the usual procedure[1, 2] the silver is precipitated by the addition of hydrochloric acid, the precipitate filtered through a tared gooch, and the gooch heated in an oven to constant weight. It occurred to the author that it would be advantageous to filter the silver chloride through a filter paper, dissolve the precipitate in an appropriate solvent, and determine the silver electrolytically. This would increase the accuracy of the method by eliminating two errors — the error due to decomposition of the silver chloride by light[4], and the error due to the difficulty of removing the last traces of moisture from the silver chloride[3, 5]. It would also be more convenient since it would eliminate the necessity of preparing gooches and drying gooches.

DEVELOPMENT OF THE METHOD

The first problem to be solved was the choice of a proper solution to dissolve the silver chloride. Cyanide and ammonia were tried but without much success. Finely divided silver chloride when dispersed in a solution is quite soluble in cyanide or ammonia. However, when the silver chloride has been coagulated and filtered, the precipitate is not readily dissolved off the filter paper even when large amounts of cyanide or ammonia are used. This is especially true when more than 0.1 gram of silver is present. The problem was finally solved by the author by treating the filter paper and precipitate with a mixture of perchloric, sulfuric, and nitric acids. This treatment destroys the filter paper and brings the silver chloride into solution. There was no information in the literature as to whether or not it would be dangerous to heat silver chloride with perchloric acid. Many experiments by the author showed that the procedure was perfectly safe.

The problem of bringing the silver chloride into solution having been solved, the next step was the selection of the proper electrolytic procedure. The cyanide method described by SAND[6] was finally chosen as the most suitable.

EXPERIMENTAL

A standard silver nitrate solution was prepared by dissolving 2.500 grams of pure sheet silver in 50 ml of nitric acid (1 to 1) by heating on the hot plate, cooling and diluting to 250 ml in a volumetric flask. Each ml of this solution contained 0.0100 gram of silver.

Various aliquots of the above solution were measured into 300 ml electrolytic beakers and the volume brought up to 150 ml with water, 3 ml of nitric acid were added and the solutions heated to boiling. Sufficient hydrochloric acid (3 to 100) was added to completely precipitate the silver (1 ml of the hydrochloric acid (3 to 100) will precipitate about 0.038 gram of silver), and the boiling continued for about one minute to coagulate the precipitates. The beakers were removed from the hot plate and the solutions allowed to stand until the precipitates had settled. A test was then made for complete precipitation by adding a few drops of hydrochloric acid (3 to 100). The solution was filtered through No. 42 Whatman filter papers and the precipitates washed with nitric acid (1 to 200). The filter papers and precipitates were transferred to the original beakers and were treated with 15 ml of nitric acid, 10 ml of sulfuric acid and 7 ml of perchloric acid. The solutions were evaporated to 10 ml or less to drive off the nitric and perchloric acids, and dissolve the silver chloride. After being allowed to cool, the solutions were diluted to 100 ml with water. Sodium hydroxide solution (25%) was added until the silver hydroxide had precipitated and then 5 ml excess of the sodium hydroxide solution (25%) added. Potassium cyanide solution (10%) was added until the solution cleared. The solutions were electrolyzed with stirring for 1 hour at 2 ampere per sq. dm., using platinum gauze cathodes and platinum spiral anodes. The cathodes were immersed in water, and alcohol, dried at 110° C for 3 minutes, cooled and weighed. The increase in weight was metallic silver. The results obtained for silver are shown in Table I. The method showed good accuracy and precision.

TABLE I

RESULTS FOR SILVER IN SILVER SOLUTIONS

Silver Present g	Silver Found g
0.0500	0.0498
0.0500	0.0495
0.0500	0.0499
0.2000	0.2001
0.2000	0.1998
0.2000	0.1997
0.5000	0.5002
0.5000	0.5003

A typical silver solder was analyzed by the A.S.T.M. method [1] and then by the proposed method. The results for the two methods compare favorably, as shown in Table II.

DISCUSSION

Much time can be saved by filtering the silver chloride immediately after the boiling. Complete precipitation of the silver chloride occurs immediately in the hot solution. When the approximate amount of silver present is known, the requisite amount of hydrochloric acid (3 to 100) required is readily calculated Experiments by the author showed that a few ml excess of hydrochloric acid (3 to 100) will do no harm. A too large excess of hydrochloric acid, however, can lead to slightly low results[3].

TABLE II

RESULTS FOR SILVER IN A SILVER SOLDER

Contains %	Ag Found %
49.82 Ag	49.86
15.51 Cu	49.83
17.99 Cd	49.84
16.71 Zn	

SUMMARY

A procedure is described for determining silver electrolytically after first precipitating the silver as silver chloride. The silver chloride is filtered through a filter paper, and the filter paper and precipitate are treated with a mixture of perchloric, sulfuric, and nitric acids. The solution is then evaporated to fumes of sulfuric acid, and the silver determined electrolytically by the cyanide method.

RÉSUMÉ

On décrit un procédé de dosage de l'argent par électrolyse, après précipitation de l'argent à l'état de chlorure. Le chlorure d'argent obtenu est filtré sur papier. Le papier filtre et le précipité sont traités par un mélange d'acides perchlorique, sulfurique et nitrique. La solution est ensuite évaporée jusqu'aux fumées d'acide sulfurique et l'argent est dosé électrolytiquement par la méthode au cyanure.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Arbeitsmethode zur elektrolytischen Bestimmung des Silbers nach dessen Abscheidung in Form von Silberchlorid wird beschrieben. Das Silberchlorid wird durch ein Papierfilter filtriert und dieses zusammen mit dem Niederschlag mit einer Mischung von Perchlorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt. Die Lösung wird dann bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeengt und das Silber nach der Cyanidmethode bestimmt.

REFERENCES

[1] American Society for Testing Materials, *A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals*, p. 253, Philadelphia, Pa., 1946.
[2] W. F. HILLEBRAND AND G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, p. 163, New York, John Wiley and Sons, 1929.
[3] *Ibid.*, p. 164.
[4] I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, p. 309, New York, Macmillan Co., 1946.
[5] *Ibid.*, p. 310.
[6] H. J. S. SAND, *Electrochemistry and Electro-chemical Analysis*, Vol. II, p. 56, London, Blackie and Son, 1940.

Received July 22nd, 1950

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ION THIOCYANIQUE. APPLICATION AUX DOSAGES ET À L'ÉTUDE DES RÉACTIONS

par

R. GAUGUIN

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Paris (France)

Cette recherche a été entreprise dans un double but:

1. Comparer les valeurs de potentiels à partir desquels l'oxydation électrolytique de l'ion SCN^- commence à celle du "potentiel irréversible" que nous avons précédemment déterminé par la méthode potentiométrique usuelle.

2. Envisager l'utilisation des indications de l'électrode au cours de l'électrolyse pour les dosages et pour l'étude des réactions en solution.

Nous situerons brièvement ces deux aspects du problème.

I. GÉNÉRALITÉS

Potentiels d'oxydo-réduction. 1. Lorsque deux systèmes oxydo-réducteurs S_1 et S_2 sont en présence, l'oxydant de S_1 peut oxyder le réducteur de S_2 si le potentiel de S_1 est supérieur à celui de S_2. La réaction s'arrête lorsque les deux potentiels sont égaux.

Dans le cas particulier du système

$$SCN^- + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + HCN + 7\ H^+ + 6\varepsilon$$

qui pratiquement ne peut jamais réagir réversiblement (infiniment lent de droite à gauche), nous avons montré[1] que le potentiel E_{irr} pris par une électrode de platine dans une solution de thiocyanate, de cyanure et de sulfate:

— ne dépend pas des concentrations du sulfate et du cyanure,

— qu'il est supérieur au potentiel réversible E_T calculé à partir des données thermodynamiques,

— qu'il permet de prévoir les réactions chimiques effectivement réalisables, en l'absence de catalyseurs énergiques.

C'est ainsi qu'une trace d'un mélange d'iode et d'iodure — système oxydoréducteur dont le potentiel normal est légèrement supérieur à E_{irr} — ajoutée au thiocyanate se réduit progressivement jusqu'à ce que son potentiel atteigne E_{irr} et non la valeur du potentiel réversible E_T inférieur à E_{irr}.

Nous avions ainsi été amené à distinguer trois zones dans l'échelle des potentiels

References p. 214.

d'oxydo-réduction. Lorsqu'on ajoute à une solution de thiocyanate, de sulfate et de cyanure un oxydant de potentiel E, en dehors de toute action catalytique:

— si $E < E_T$, l'oxydation du thiocyanate est thermodynamiquement impossible;

— si $E_T < E < E_{irr}$, l'oxydation est théoriquement possible mais n'est pas observée;

— si $E > E_{irr}$, l'oxydation se produit d'autant plus vite que l'intervalle $E - E_{irr}$ est plus grand.

On définit ainsi — par une méthode chimique et potentiométrique — une différence de potentiel supplémentaire $E - E_T$, nécessaire pour que la réaction se produise avec une vitesse notable [*], c'est-à-dire une surtension analogue à celle que l'on définit en électrolyse. Les substances dont le potentiel est compris entre E_T et E_{irr} n'oxydent qu'avec une vitesse trop petite pour être décelable (état de faux équilibre).

La conclusion de cette étude était que le parallélisme entre les phénomènes à l'électrode de platine insérée dans un montage potentiométrique — donc avec un courant nul — et les réactions chimiques, est si étroit que la limite inférieure des potentiels des systèmes oxydant réellement le thiocyanate est sensiblement égale au potentiel pris par une électrode de platine au contact du thiocyanate.

2. Considérons maintenant le système $\mathrm{Ox} + \varepsilon \rightleftarrows \mathrm{Red}$ pour lequel les réactions sont lentes dans les deux sens. Si nous admettons que la densité de courant qui traverse une électrode pour un potentiel appliqué E est donnée[2] par l'équation

$$i = k\,|\mathrm{Red}|e^{\frac{\beta EF}{RT}} - k'\,\mathrm{Ox}|e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}, \qquad (1)$$

(|Red| et |Ox| représentant les activités des ions Red et Ox), à l'équilibre, pour un courant total nul, l'électrode doit avoir un potentiel E_T tel que

$$k|\mathrm{Red}|e^{\frac{\beta E_T F}{RT}} = k'\,|\mathrm{Ox}|e^{-\frac{\alpha E_T F}{RT}} = I_0. \qquad (2)$$

I_0 est la densité de courant qui existerait pour le même potentiel E_T si l'un des deux sens de la réaction se réalisait seul. D'après notre hypothèse de réaction très lente, I_0 est très petit. On peut écrire pour un potentiel $E = E_T + \omega$

$$i = I_0\, e^{\frac{\beta F\omega}{RT}}\left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\omega}{RT}}\right). \qquad (3)$$

Pour avoir un courant anodique i notable, il faut une surtension ω d'autant plus grande que I_0 est plus petit. On peut, en première approximation, écrire pour une surtension suffisante

$$i = I_0 e^{\frac{\beta F\omega}{RT}}. \qquad (4)$$

---

*) Nous renvoyons pour de plus amples explications et pour la généralisation de cette interprétation à G. Charlot et R. Gauguin, *Méthodes d'analyse des réactions en solution* p. 270. Masson éd. 1950.

Cette surtension ω dépend de la valeur que l'on donne au courant "notable". Si nous prenons la limite des courants perceptibles ω dépend en principe de la sensibilité de l'appareil. En pratique, comme nous le vérifierons, elle dépend des phénomènes parasites qui se produisent (par exemple de la grandeur et de la stabilité du courant résiduel).

Vus sous cet angle, les phénomènes de charge d'une électrode, en potentiométrie sont probablement parallèles aux précédents. Supposons que l'on plonge une électrode polarisée positivement dans une solution de réducteur. Celui-ci cède des électrons à l'électrode dont le potentiel s'abaisse. L'échange d'électrons ralentit donc, et la vitesse de décroissance du potentiel diminue de plus en plus, pour devenir infiniment petite. En principe le potentiel qu'on atteint est d'autant plus près du potentiel réversible E_T qu'on attend plus longtemps et que l'échange d'électrons est plus rapide. En pratique nous avons constaté que le potentiel semble se stabiliser au bout d'un temps plus ou moins long à une valeur assez bien reproductible E_{irr}, mais différente du potentiel réversible. Il en est encore de même dans l'oxydation d'un réducteur comme le thiocyanate, dont l'oxydant antagoniste n'est pratiquement pas réductible, par une trace d'un oxydant comme l'iode. L'oxydation ralentit lorsque le potentiel du système iode-iodure s'abaisse. Si en principe au bout d'un temps infiniment long le potentiel de l'oxydant ajouté doit atteindre E_T, il s'arrête pratiquement à une valeur voisine de E_{irr}.

Autrement dit, lorsque l'iode cesse d'être réduit ou lorsque le potentiel de l'électrode cesse de varier, nous sommes en présence du même état de faux équilibre.

Nous avons donc cherché s'il en était de même lorsque l'électrode avait un potentiel imposé, c'est-à-dire s'il était possible à partir d'une courbe $E = f(i)$ tracée au cours de l'oxydation électrolytique du thiocyanate de déterminer E_{irr} comme le potentiel à partir duquel i est perceptible.

Remarques. 1. Dans le mémoire cité [1] nous avions généralisé la notion de concentration limite C_L: elle est équivalente à celle de surtension. On démontre[5] que

$$\omega = E_{irr} - E_T = E_o + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{C_L}{|Ox|}$$

pour une surtension anodique

2. Certains auteurs [3, 4] attribuent l'existence de cette surtension observée en potentiométrie classique à un phénomène d'activation superficielle. Bien que vraisemblable, cette hypothèse ne permet dans l'état actuel de nos connaissances, ni de retrouver mathématiquement notre formule empirique des potentiels "irréversibles", ni de prévoir des faits vérifiables expérimentalement.

En outre, elle négligé l'accord observé en l'absence de catalyse avec les phénomènes chimiques, dans lesquels l'électrode n'intervient plus.

3. Théoriquement, au moment ou le système étudié est en faux équilibre, en attendant un temps suffisamment long on pourrait déceler une variation du potentiel de l'électrode (en potentiométrie classique) ou du potentiel de la trace d'oxydant ajouté. En pratique, des phénomènes parasites imprévisibles ou difficiles à éviter empêchent de prolonger indéfiniment les mesures. Il semble donc, que les „potentiels irréversibles" à peu près stables ne correspondent pas à un état d'équilibre comme certains l'admettent[4].

Utilisation analytique des phénomènes aux électrodes. Parmi les différents phénomènes lents qui interviennent en électrolyse, le déplacement des ions ou des molécules vers les électrodes a déjà trouvé de nombreuses applications en chimie analytique. La migration des ions (conductimétrie) ou leur diffusion (polarographie et ampérométrie) sont utilisées dans les dosages ou dans l'étude des réactions en solution[5].

Lorsque tous ces phénomènes sont plus rapides que l'échange d'électrons sur les électrodes celui-ci limite le courant d'électrolyse. L'équation (1) se réduit par exemple pour un potentiel suffisamment grand à

$$i = k\,|\mathrm{Red}|\,e^{\frac{\beta EF}{RT}} \tag{5}$$

ou

$$E = 2.303\,\frac{RT}{\beta F}\,(\log i - \log|\mathrm{Red}|) + C^{te}.$$

Si nous maintenons le potentiel constant nous avons de nouveau un courant proportionnel à la concentration d'un ion. Il peut être utilisé pour les dosages ou pour l'analyse des réactions en solution comme toutes les grandeurs qui sont des fonctions linéaires des concentrations (densité optique, conductivité, courant de diffusion, susceptibilité magnétique, etc . . .[5]).

Si l'intensité i est maintenue constante le potentiel suit une loi de la forme

$$E = C^{te} - \frac{0.06}{\beta}\,\log|\mathrm{Red}|$$

analogue à celle que l'on rencontre en potentiométrie classique. La potentiométrie à courant constant mais non nul est donc utilisable comme cette dernière.

Remarque. La formule (5) n'est applicable que si la réaction inverse est négligeable. On doit opérer dans des conditions éloignées de la réversibilité. Dans le cas d'un réducteur dont l'oxydant antagoniste n'est pas réductible, comme le thiocyanate, cette condition est toujours vérifiée.

Ces deux méthodes ont déjà été appliquées dans ce même laboratoire, à l'ion Fe^{+3} par Mme BERTIN[6].

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous utilisons comme anode un fil de platine dont la surface est de 0.3 cm^2. Cette électrode soudée latéralement à un tube de verre coudé tourne à raison de 600 tours/min. La cathode est une électrode au calomel avec une surface apparente de mercure de 12 cm^2. La rotation de l'anode recule vers les plus grandes intensités de courant, la limite à partir de laquelle la polarisation de concentration intervient. Les récipients anodique et cathodique sont respectivement reliés à une solution saturée de chlorure de potassium par un tube rempli d'une solution d'agar-agar saturée de nitrate de potassium et par un tube rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium et bouché à chaque extrémité par un tampon de papier filtre. Un deuxième pont d'agar-agar relie la solution anodique à une électrode de référence au calomel. Un potentiomètre mesure par une méthode d'opposition la différence de potentiel (à 1 mv près) entre l'électrode de référence et l'anode (on évite ainsi d'avoir à effectuer des corrections de chute ohmique dans le récipient à électrolyse; cette correction serait importante puisque la résistance des deux ponts successifs est de l'ordre de 3,000 ohms). L'intensité est mesurée à l'aide d'un galvanomètre dont la sensibilité maximum correspond à $5 \cdot 10^{-9}$ ampère par division. La tension d'électrolyse est fournie par une pile sèche débitant sur un potentiomètre. La solution étudiée et les électrodes de référence sont plongées dans un thermostat dont la température est fixée à 25° C, 00 ± 0.05.

Nous avons utilisé diverses solutions de thiocyanate de potassium et le pH était fixé à 1.0 par addition d'acide nitrique.

Courbes $i = f(E)$. Nous avons d'abord vérifié que le passage d'un courant d'azote purifié, dans la solution ne change pas l'intensité du courant d'électrolyse: aussi tous les résultats cités ci-dessous ont été obtenus dans des solutions en contact avec l'air.

Les mesures sont difficilement reproductibles avec une même électrode. Les résultats dépendent du traitement préalable de l'électrode, de son potentiel initial, etc . . . Nous la conservions entre chaque mesure dans une solution d'acide nitrique $M/10$. En général pour une même intensité le potentiel de l'anode ne reprend la même valeur qu'à ± 0.01 v près, ou au même potentiel le courant mesuré est reproductible à un coefficient 1.7 à 0.6 près.

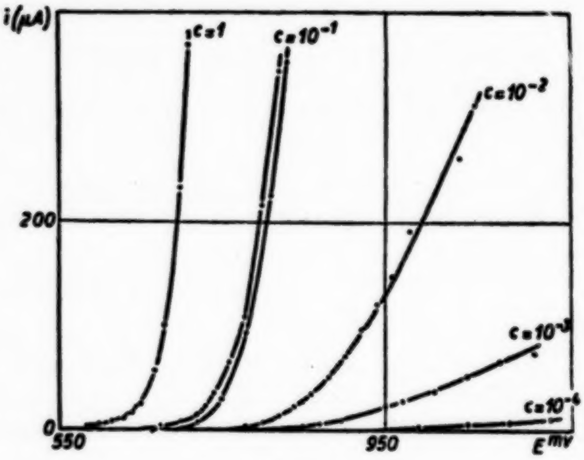


Fig. 1

La Figure 1 représente les courbes obtenues pour différentes concentrations de thiocyanate, le potentiel de l'anode croissant dans chaque cas à partir de 0.v550 (par rapport à l'électrode normale d'hydrogène). Pour les concentrations supérieures à 10^{-3} M, le courant est stable, pour les concentrations inférieures il décroît lentement (peut être par polarisation de concentration progressive). Les lectures d'intensité sont alors effectuées 10 secondes après la fixation du potentiel. On constate également que l'agitation augmente l'intensité du courant du jusqu'à un certain stade au-delà duquel le courant est pratiquement indépendant de la vitesse de rotation de l'anode. Toutes les mesures ont été effectuées dans cette zone. L'action de la vitesse diminue d'ailleurs et s'annule lorsque la concentration devient égale à l'unité. La Figure 2 représente à une grande échelle le début de trois courbes d'électrolyse obtenues sur des solutions 0.1 *M*. Les courbes I et II tracées dans les mêmes conditions montrent l'écart possible que l'on peut trouver pour les très faibles courants entre deux expériences identiques. La courbe III a été tracée avec une solution contenant outre le thiocyanate, du sulfate et du cyanure de potassium 0.05 *M*. On voit que ces deux ions sont sans action sur la courbe d'électrolyse et en particulier — aux erreurs expérimentales près — sur le potentiel pour lequel i = 0. Ce potentiel devrait, d'après la théorie classique représenter le potentiel "réversible" de la solution; il serait alors influencé par l'oxydant du système. La partie rectiligne des courbes ne correspond pas à l'oxydation du thiocyanate mais au courant résiduel comme nous le vérifierons pour les courbes E = f(log i).

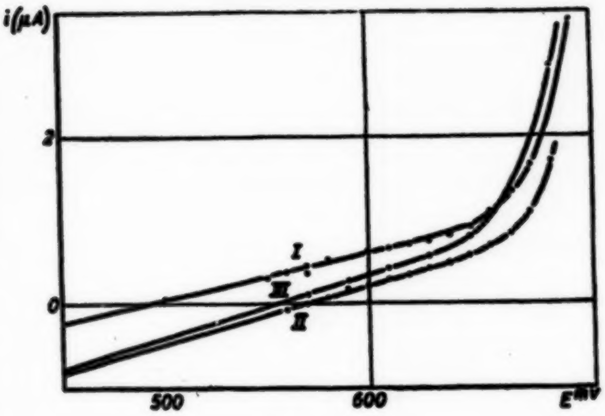


Fig. 2

Ce courant résiduel est observable jusqu'à un potentiel voisin de —0.v05, c'est-à-dire jusqu'au dégagement de l'hydrogène. Ceci confirme la lenteur des réactions de ce système, nécessitant de fortes surtensions.

Remarques. 1. Le courant résiduel est instable, il décroit lentement avec le temps, nous donnons les intensités lues 10 secondes après la fixation du potentiel.

2. Selon que l'on trace la même courbe à potentiel croissant ou décroissant, le courant observé est respectivement plus ou moins grand, pour un même potentiel.

Courbes E = f(log i) à concentration constante. — Si nous traçons la courbe E = f(log i) pour une solution moléculaire de thiocyanate, en portant directement l'intensité lue, nous observons (Fig. 3) que les points sont bien alignés sur une droite pour $i > 10^{-5}$. Pour les fortes surtensions la loi

$$i = I_0\, e^{\frac{\beta F\omega}{RT}} \quad \text{ou} \quad \omega = \frac{RT}{\beta F} \log \frac{i}{I_0}$$

est bien vérifiée.

Pour les faibles surtensions, l'abscisse des points qui ne s'alignent

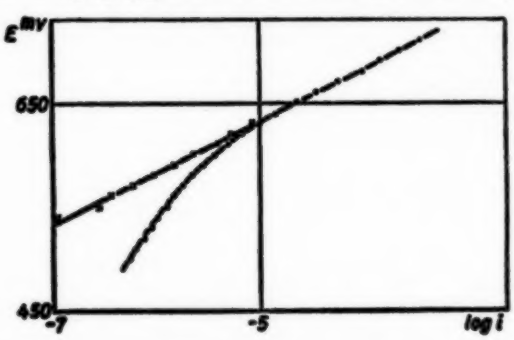


Fig. 3

References p. 214.

plus sur les premiers peut être corrigée. Si on calcule le terme correctif $1-e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\omega}{RT}}$ de l'équation (3) en supposant[7] $\alpha+\beta = 1$ et connaissant le potentiel pour lequel i = 0 (0.v408) on s'aperçoit que dès 0.v500, il est supérieur à 0.999 et par conséquent négligeable. Si l'on admet que la partie linéaire des courbes i = f(E) est due au courant résiduel et que les deux intensités s'ajoutent, en extrapolant la droite ainsi obtenue (comme pour les courbes de la Figure 2), on peut calculer la fraction du courant qui correspond réellement à l'oxydation du thiocyanate. Les points ainsi corrigés se placent bien dans le prolongement des premiers pour lesquels le courant résiduel est négligeable vis-à-vis du courant total. Ceci confirme notre hypothèse sur l'existence du courant résiduel.

Pour des courants inférieurs à 10^{-7} A, l'écart entre le courant mesuré et le courant résiduel n'a plus de signification par suite de l'instabilité du courant résiduel.

La Figure 4 représente les courbes E = f(log i) obtenues pour différentes activités de thiocyanate en effectuant la correction due au courant résiduel. On observe que les courbes restent sensiblement parallèles à elles-mêmes au faibles densités de courant. Aux fortes intensités, d'autres phénomènes lents commencent à intervenir en particulier la diffusion de l'ion thiocyanique.

Remarque. On peut apprécier des courants d'autant plus faibles que la solution est plus diluée car le courant résiduel diminue avec la concentration du thiocyanate.

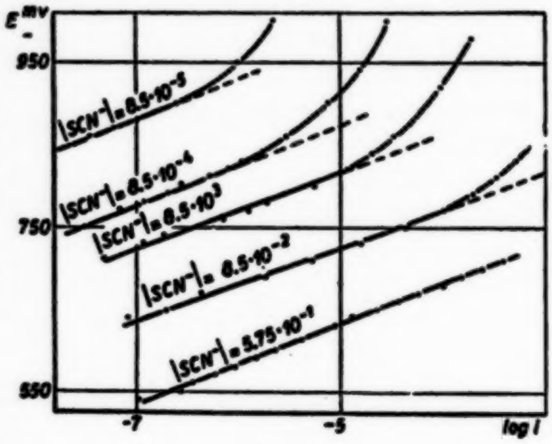


Fig. 4

Les pentes $\frac{dE}{d(\log i)}$ calculées pour différentes activités de thiocyanate sont données dans le tableau suivant:

[SCN⁻]	dE/d(log i)	Moyenne
$5.75 \cdot 10^{-1}$	0.050 — 0.048	0.049
$8.5 \cdot 10^{-2}$	0.040 — 0.042 — 0.045 — 0.038	0.041
$8.5 \cdot 10^{-3}$	0.044	0.044
$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.049 — 0.047	0.048
$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.050 — 0.052	0.051

On peut donc admettre qu'elles restent sensiblement constantes et égales à la moyenne 0.046.

References p. 214.

Remarque. Nous voyons que la pente est bien reproductible: autrement dit l'état de l'électrode intervient uniquement pour déplacer la courbe $E = f(\log i)$ parallèlement à elle-même d'un essai à l'autre.

Si nous choisissons une intensité telle que les points correspondants soient tous sur les parties rectilignes des courbes $E = f(\log i)$, soit $i = 10^{-7}$ A, nous pouvons tracer une courbe $E = f(\log |SCN^-|)$ à intensité constante.

La Figure 5 montre que c'est approximativement une droite de pente 0.090. Les courbes de la Figure 4 — dans les parties rectilignes — peuvent donc être représentées par l'équation générale

$$E = 0.84 + 0.046 \log i - 0.090 \log |SCN^-|$$

si i et $|SCN^-|$ sont respectivement exprimés en ampères et en ions-g. par litre.

Courbes $E = f(-\log c)$ à intensité constante. La pente $dE/d(\log c)$ a été déterminée en comparant différentes courbes d'électrolyse qui en principe peuvent correspondre à des états différents de l'électrode. Aussi avons nous cherché à vérifier sa valeur en traçant directement une courbe $E = f(\log c)$ à intensité constante.

Nous nous sommes heurté à une nouvelle difficulté. On ne peut utiliser un grand courant d'électrolyse vis-à-vis duquel le courant résiduel serait négligeable, car aux faibles concentrations la diffusion des ions limiterait le courant observé. Or ce courant résiduel varie avec le potentiel imposé à l'électrode.

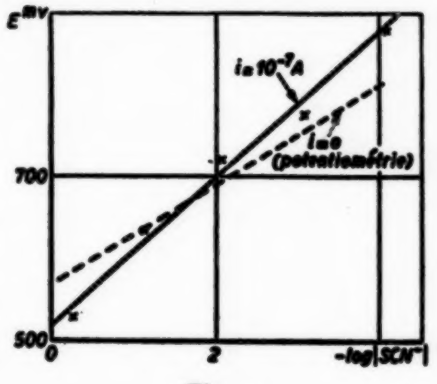


Fig. 5

Nous avons alors tourné partiellement la difficulté: l'électrode est immergée dans une solution nitrique de pH 1 et son potentiel est alternativement augmenté puis diminué lentement. Après trois polarisations, le courant résiduel repasse par la même valeur stable pour un potentiel donné. Nous avons admis que le courant résiduel gardait cette valeur lorsqu'on ajoute du thiocyanate (ce qui n'est vrai qu'aux faibles concentrations) et nous avons alors réglé le potentiel, par approximations successives, pour que l'intensité due à l'électrolyse soit constante.

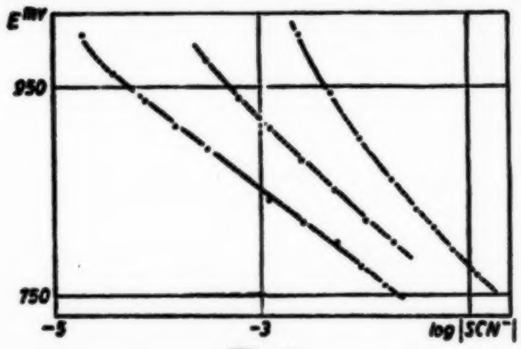


Fig. 6

La courbe $E = f(\log c)$ est effectivement une droite (Fig. 6) pour un courant de $2 \cdot 10^{-7}$ A, avec une pente de — 0.080. Etant donnée la précision des mesures l'accord avec la valeur précédente est bon.

Pour une concentration inférieure à $3 \cdot 10^{-5}$, le potentiel croît plus vite lorsque log c diminue car la polarisation de concentration intervient. Pour une concentration supérieure à 10^{-3} l'aug-

References p. 214.

mentation du courant résiduel est trop grande, et les mesures perdent toute signification.

La Figure 6 montre les courbes obtenues avec des courants plus intenses; la polarisation de concentration perturbe les résultats pour des concentrations de moins en moins faibles.

Courbes log i = f (log c) à potentiel constant. D'après l'équation générale que nous venons d'établir l'intensité ne doit pas varier comme la concentration mais comme son carré, puisque nous pouvons écrire à potentiel constant

$$\log i = C^{te} + \frac{0.090}{0.046} \log c \neq C^{te} + 2 \log |SCN^-|$$

Nous avons cherché à confirmer cette anomalie en traçant directement une courbe $\log i = f(\log |SCN^-|)$. En opérant comme pour les courbes $E = f(\log c)$ nous obtenons pour un potentiel de 0.v700, une droite $\log i = 1.96 \log SCN^- + C^{te}$ (Fig. 7). Pour des potentiels plus élevés le coefficient de $\log|SCN^-|$ diminue et atteint l'unité pour des potentiels supérieurs à 0.v900; à ce moment le courant est limité entièrement par le phénomène de diffusion. Ceci est en accord avec le réseau de courbes de la Figure 4.

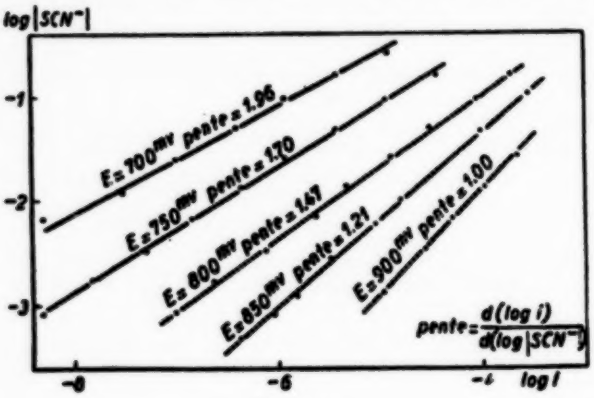


Fig. 7

Conclusions

1. Cette étude confirme la lenteur des réactions d'oxydo-réduction du système thiocyanate, sulfate, cyanure: aucun courant n'est décelable dans un grand domaine de potentiel.

Dans la Figure 5 nous avons superposé à la courbe $E = f(-\log c)$ obtenue par potentiométrie pour un courant de 10^{-7} A, la courbe correspondante que nous avions obtenue par potentiométrie classique.

On voit que les valeurs des deux séries de potentiel sont voisines, l'écart dépendant de la concentration puisque dans l'une, E varie comme $-0.06 \log |SCN^-|$ et dans l'autre comme $-0.09 \log |SCN^-|$. Pour les concentrations usuelles en chimie analytique, 10^{-1} *M* à 10^{-3} *M*, l'écart est inférieur à 0.v01.

Pour des concentrations supérieures, le potentiel déterminé par électrolyse est inférieur au potentiel de la potentiométrie classique, c'est l'inverse qui se réalise aux faibles concentrations.

Avec une assez bonne approximation, plus de rapidité et plus de sûreté, la potentiométrie à courant non nul permet de déterminer le "potentiel irréversible" d'un système lent et par conséquent elle peut rendre de grands services pour la prévision des réactions d'oxydo-réduction dans les limites que nous avons précisées[1].

Remarque. La différence de pente des deux courbes semblerait indiquer que le mécanisme de l'échange d'électrons n'est pas rigoureusement le même dans les deux cas. En effet dans le cas du thiocyanate on ne peut invoquer la réaction inverse pour rétablir la pente de 0.060 (avec $\alpha + \beta = 1$) de la droite $E = f\,(-\log c)$ à courant nul.

Nous exposerons dans un prochain mémoire les phénomènes observés en milieu alcalin.

2. Si l'on admet, comme nous l'avons indiqué[1] que le thiocyanate s'oxyde d'abord en thiocyanogène, nous pouvons supposer que la réaction s'effectue ainsi:

$$\mathrm{SCN^-} \rightarrow \mathrm{SCN} + \varepsilon$$
$$2\ \mathrm{SCN} \rightarrow \mathrm{(SCN)_2}\ .$$

Le fait que l'intensité, à potentiel constant, est proportionnelle au carré de l'activité des ions thiocyaniques, semblerait montrer — par un raisonnement analogue à celui de la théorie de TAFEL[8] pour la surtension de l'hydrogène, — que le phénomène lent est la dimérisation du radical thiocyanogène (ou le premier stade de la dismutation proposée $2\ \mathrm{SCN} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{SCNOH} + \mathrm{SCN^-} + \mathrm{H^+}$).

Mais dans ce cas le coefficient de log i dans l'équation $E = f(\log i, \log c)$ devrait être égal à 0.030 et non 0.046 comme nous l'avons obtenu. Cette valeur du coefficient de log i signifierait alors que le phénomène lent est l'oxydation elle-même du thiocyanate (ou plus exactement l'un des processus mis en jeu par l'oxydation) mais que contrairement à ce que l'on observe en général, l'oxydation mettrait en jeu deux ions $\mathrm{SCN^-}$ simultanément:

$$2\ \mathrm{SCN^-} \rightarrow \mathrm{(SCN)_2} + 2\ \varepsilon.$$

On écrirait alors

$$i = k\ |\mathrm{SCN^-}|_2\ e^{\frac{2\beta FE}{RT}} \qquad \text{avec} \qquad \beta = 0.65.$$

3. Quelle que soit l'interprétation qu'on donne de la formule, nous voyons qu'on ne pourra utiliser une méthode ampérométrique à potentiel constant en vue des dosages ou de l'étude des réactions contrairement à ce que nous avions prévu puisque i n'est pas proportionnel à $|\mathrm{SCN^-}|$ mais à $|\mathrm{SCN^-}|^2$.

Par contre, la potentiométrie à courant constant est utilisable. Puisque le potentiel est connu à 0.001 près, l'erreur possible sur $\log|\mathrm{SCN}|^-$ est de 0.1. La courbe d'étalonnage $E = f(-\log c)$ cesse d'être une droite pour les concentrations inférieures à $3 \cdot 10^{-5}$ (pour un courant de $2 \cdot 10^{-7}$ A).

Remarque. Cette limite n'intervient que lorsqu'on utilise cette méthode en vue de l'analyse des réactions en solution. Dans le cas des dosages, même si la variation de E n'est plus linéaire en fonction de log c, le point équivalent sera toujours marqué par une chute brusque du potentiel. On peut alors utiliser des courants plus forts vis-à-vis desquels le courant résiduel peut être négligé.

III. APPLICATIONS

Précipitation du thiocyanate d'argent

Nous avons choisi cette réaction, non dans l'intention de lui appliquer la nouvelle méthode de dosage alors que d'autres méthodes pratiques sont au point, mais uniquement pour sa simplicité, les autres réactions des thiocyanates donnant lieu à la formation de complexes successifs mal connus ou de composés trop peu solubles.

1. Nous avons vérifié qu'effectivement le dosage ampérométrique est inutilisable. La Figure 8 donne la courbe obtenue avec un potentiel de 0.v550 en dosant 100 ml de nitrate d'argent 0.1044 *M* par du thiocyanate 2.150 *M*. On peut calculer la concentration du thiocyanate en excès après le point équivalent et tracer la courbe log i = f(log c). On obtient une droite de pente 1.4, ce qui vérifie bien la valeur obtenue avec une solution de thiocyanate seul (Fig. 7).

2. Au contraire le dosage potentiométrique est facile. Afin de comprendre l'allure des courbes obtenues au cours de la précipitation de l'argent par du thiocyanate, il faut se rappeler le fonctionnement des électrodes en potentiométrie classique.

a. Si l'ion précipité Ag^+, est en contact avec une électrode du même métal, celle-ci prend un potentiel correspondant aux systèmes: $Ag^+ + \varepsilon \rightleftarrows Ag\downarrow$ ou $AgSCN\downarrow + \varepsilon \rightleftarrows Ag\downarrow + SCN^-$ selon que l'ion Ag^+ (ou SCN^-) est en excès. Le potentiel pris par l'électrode n'est stable et ne suit les lois théoriques que lorsque la concentration de l'ion actif Ag^+ (ou SCN^-) est suffisante. Au voisinage du point équivalent le potentiel est mal défini (voir la Figure 12 relative à une électrode d'argent).

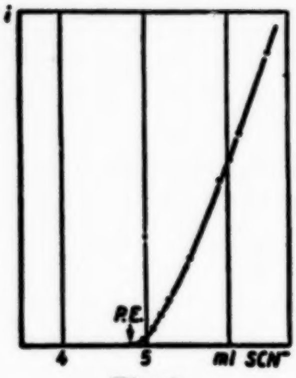


Fig. 8

b. Si l'ion précipité est en équilibre avec une électrode d'un métal noble, celle-ci prend un potentiel qui n'est défini que dans la mesure où l'ion existant en concentration suffisante dans la solution est assez électroactif. Si les deux ions sont électroactifs on obtient des courbes de dosage inhabituelles, l'électrode change d'indication au cours du dosage[9]. Si un seul ion est électroactif la courbe de dosage peut être encore déformée, les potentiels perdent toute signification pour une concentration d'ions inférieure à une certaine limite C_L. Supposons que l'ion électroactif soit l'ion précipité, si le saut de potentiel au point équivalent est petit, le dosage n'est exact que si C_L est inférieur à la concentration de l'ion électroactif en ce point (Figure 9 courbe I).

Si le saut de potentiel est grand le dosage peut être encore exact si la concentration limite est atteinte avant le point équivalent mais sur la partie pratique-

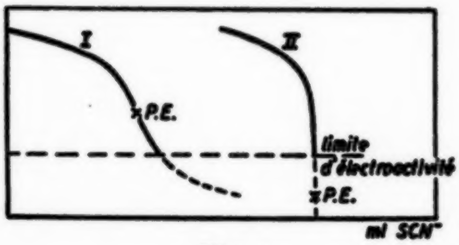


Fig. 9

ment verticale de la courbe (Figure 9 courbe II). D'une manière générale, le dosage d'une solution de concentration C_O est exact à mieux que n% près si C_L est inférieur à $\frac{nC_O}{100}$.

Ainsi, lors du titrage de nitrate d'argent 10^{-3} *M* par du thiocyanate, une électrode de platine donne un potentiel sans signification quand $Ag^+ < 10^{-4}$. Le point équivalent semble atteint pour un volume de réactif trop faible (Fig. 10) car la limite C_L est atteinte trop longtemps avant ce point.

Dans le cas présent de la potentiométrie à courant non nul de l'ion thiocyanique, le potentiel est indicateur de la concentration de cet ion. Les courbes obtenues en titrant du nitrate d'argent par du thiocyanate doivent donc être déformées, mais la concentration limite C_L est très légèrement inférieure à celle du thiocyanate au point équivalent (au moins pour les faibles courants); le dosage est donc possible avec précision. Pour les courants plus intenses la limite C_L est atteinte suffisamment près du point équivalent pour que le dosage soit encore précis.

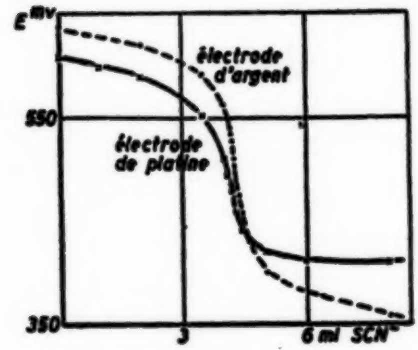


Fig. 10

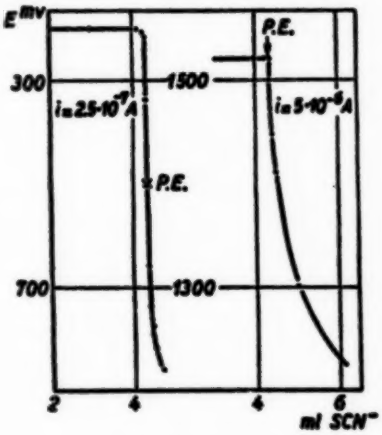


Fig. 11

La Figure 11 représente deux courbes de dosage d'une solution de nitrate d'argent 10^{-2} *M* par du thiocyanate $2 \cdot 10^{-1}$ *M*, en négligeant la variation du courant résiduel, c'est-à-dire avec une intensité totale constante. Pour un courant de $2.5 \cdot 10^{-7}$ A le point équivalent déterminé par le maximum de $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ est exact à $+$ 0.3% près. Pour un courant de $5 \cdot 10^{-6}$ A l'électrode est fortement polarisée avant le point équivalent et la courbe de dosage prend une forme particulière, mais la tangente à pente maximum donne l'abscisse du point équivalent à —0.2% près.

References p. 214.

Remarque. On voit que cette courbe est fortement déplacée vers les potentiels élevés. L'électrode est fortement polarisée et garde cette polarisation au cours du dosage.

La méthode de dosage est donc utilisable et l'on a intérêt à utiliser des courants assez petits (le double ou le triple du courant résiduel moyen). Le potentiel est stable même au voisinage du point équivalent contrairement à ce que l'on observe en potentiométrie ordinaire (comparer les Figures 12 et 14 obtenues respectivement par potentiométrie classique et potentiométrie à courant non nul).

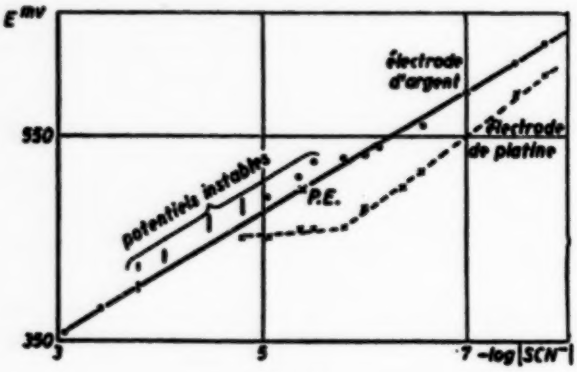


Fig. 12

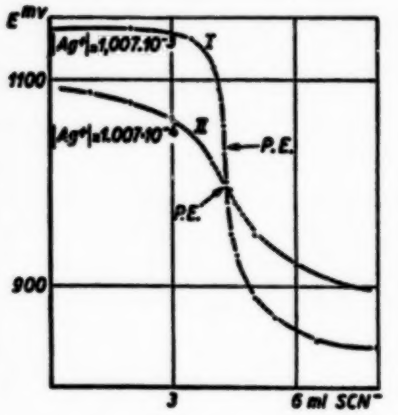


Fig. 13

3. Détermination des constantes. Nous avons tracé des courbes de dosage analogues aux précédentes en prenant les précautions supplémentaires suivantes:

a. nous déterminons sur la solution d'argent amenée à pH 1 le courant résiduel pour différents potentiels, et nous admettons, comme nous l'avons déjà fait page 207, que ce courant résiduel n'est pas influencé par le thiocyanate ajouté, celui-ci étant très dilué. Nous mesurons les potentiels correspondant à une intensité d'électrolyse constante (et non intensité totale constante).

b. nous opérons sur des solutions très diluées ($|Ag^+| = 10^{-3}$ et 10^{-4} *M*) afin d'avoir des potentiels conformes aux lois théoriques dans un domaine aussi grand que possible avant le point équivalent.

La Figure 13 donne deux courbes obtenues en titrant 100 ml de solution $1.007 \cdot 10^3$ et $1.007 \cdot 10^{-4}$ *M* de nitrate d'argent par du thiocyanate $2.342 \cdot 10^{-2}$ *M* et $2.342 \cdot 10^{-3}$ *M*.

Considérons maintenant le courbe I. Son point équivalent (déterminé par le maximum de $\frac{\Delta E}{\Delta v}$) est à 4.28 ml. En supposant la réaction quantitative, on peut calculer la concentration du thiocyanate en excès après le point équivalent, et tracer la courbe expérimentale $E = f(\log C_{SCN^-})$ parallèle à $E = f(\log|SCN^-|)$ puisque la force ionique de la solution est sensiblement constante. On observe

References p. 214.

(Fig. 14) que contrairement à ce qui se passe avec la potentiométrie classique les points sont alignés (avec une pente $\frac{dE}{d(-\log |SCN^-|)}$ égale à 0.090 vérifiant ainsi la pente mesurée sur des solutions de thiocyanate seul). En admettant que la loi soit encore suivie pour le potentiel du point équivalent, E = 0.v786, nous trouvons en ce point $\log|SCN^-| = -5.44$. On en déduit un produit de solubilité apparent $S = 10^{-10.9}$. Admettant ce produit de solubilité, on peut déduire de la concentration d'argent, restant libre avant le point équivalent, la concentration de thiocyanate. Les points portés sur la même courbe s'alignent de façon satisfaisante avec les premiers, l'écart augmente lorsque l'ion SCN^- cesse d'intervenir, pour une concentration voisine de 10^{-6}. Autrement dit le potentiel suit la loi théorique à partir d'un volume de thiocyanate égal à 4.22 ml alors que le point équivalent est à 4.28 ml.

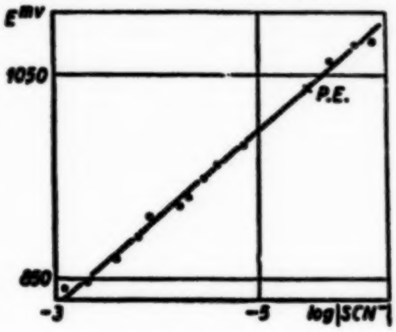


Fig. 14

Pour augmenter cet intervalle nous avons recommencé la même étude sur une solution de nitrate d'argent $1.007 \cdot 10^{-4}$ *M*. La courbe E = f(-log c) (Figure 15) présente deux parties arrondies au voisinage du point équivalent qui sont dues à ce que l'hypothèse de réaction quantitative n'est plus vérifiée dans cette région. Malgré cela, les points de la courbe, calculés à partir des valeurs mesurées avant le point équivalent, s'alignent approximativement sur la droite initiale et le produit de solubilité calculé $S = 10^{-10.8}$ est en bon accord avec le précédent.

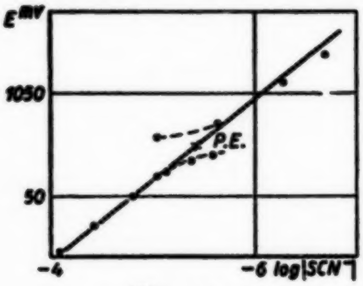


Fig. 15

Remarque. Cette façon d'opérer élimine les inconvénients dus à la mauvaise reproductibilité des potentiels d'un dosage à l'autre. Elle est meilleure que la méthode de comparaison directe du potentiel du point équivalent à une courbe d'étalonnage E = f(log SCN^-). C'est ainsi que le potentiel du point équivalent qui devrait être le même pour les deux courbes de titrage présente un décalage de 0.v036. Ceci est dû au changement superficiel de l'électrode qui a été plus fortement polarisée dans la solution d'argent la plus concentrée.

Nous avons calculé dans les mêmes conditions le produit de solubilité apparent du thiocyanate d'argent à partir des coordonnées des points extrêmes de la courbe du dosage suivi avec une électrode d'argent. Nous avons obtenu $S = 10^{-10.75}$. Ce qui est en parfait accord avec les valeurs obtenues ci-dessus.

4. *Autres dosages.* — Nous avons vérifié que la même méthode permet un dosage exact des ions Hg^{+2} à la concentration 10^{-3} *M* par formation du complexe $Hg(SCN)_2$ et des ions Tl^+ à la concentration 10^{-1} *M* par précipitation du thiocyanate thalleux.

5. *Conclusions.* — Cette méthode de dosage et aussi d'étude des réactions est donc utilisable avec une certaine précision. Elle peut rendre des services lorsque les réactions mettent en jeu des ions peu électroactifs qui ne se prêtent pas à une potentiométrie classique. Dans des cas particuliers, elle présente certains avantages vis-à-vis des méthodes voisines comme la polarographie et l'ampérométrie, en particulier dans l'étude des complexes[6] et elle est plus sélective que la conductimétrie.

RÉSUMÉ

Nous avons vérifié, au moyen des courbes intensité/potentiel d'anode tracées au cours de l'oxydation électrolytique du thiocyanate en milieu acide, la lenteur des réactions du système thiocyanate sulfate, cyanure.

Au courant minimum décelable dans nos conditions expérimentales correspond un potentiel qui est en bon accord avec celui que nous avions déterminé par une méthode potentiométrique classique et contrôlé chimiquement. Il est donc utilisable pour la prévision des réactions chimiques.

Nous avons déduit de ces courbes la fonction qui relie le potentiel de l'anode, l'intensité du courant d'électrolyse et l'activité des ions SCN^-.

Ces résultats ont été utilisés dans une nouvelle méthode de dosage et d'étude des réactions en solution: la potentiométrie à courant constant mais différent de zéro.

SUMMARY

The author has examined the rate of reaction of the system thiocyanate/sulphate and cyanide, by means of the current/anode potential curves obtained during the electrolytic oxidation of thiocyanate in an acid medium.

Corresponding with the minimum current detectable under our experimental conditions, we find a potential which agrees well with that determined by a classical potentiometric method, and checked chemically. Consequently, it can be used to predict the chemical reactions taking place.

From these curves, the relation between the anodic potential, the intensity of the electrolytic current, and the activity of the SCN^- ions has been deduced.

These methods have been applied in a new method of investigating reactions in solution, *viz.* the potentiometry at constant current other than zero.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Systems Thiocyanat/Sulphat, Cyanid wurden mit Hilfe der während der elektrolytischen Oxydation des Thiocyanates in saurer Lösung aufgenommen Kurven, welche die Stromstärke in Abhängigkeit vom Potential der Anode bringen, bestimmt.

Der schwächste Strom, der bei unseren Arbeitsbedingungen nachgewiesen werden kann, entspricht einem Potential, welches gut mit demjenigen überstimmt, das früher mit Hilfe einer klassischen potentiometrischen Methode bestimmt und chemisch nachgeprüft worden war.

Von diesen Kurven wurde die Funktion abgeleitet, die das Potential der Anode mit der Intensität des Elektrolysenstromes und der Aktivität der SCN^--Ionen in Beziehung bringt.

Diese Ergebnisse wurden in einer neuen Bestimmungsmethode, welche auch die Untersuchung von Reaktionen in Lösung erlaubt, verwertet: die Potentiometrie bei konstantem Strom der aber verschieden von Null ist.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Gauguin, *Ann. Chim.*, (12) 4 (1949) 832.
[2] R. Audubert et ses collaborateurs par exemple *Compt. rend.*, 212 (1941) 234.
[3] L. Michaelis, *Oxydations-reductions Potentials* 2e éd. 1933 2e partie.
[4] G. Emschwiller, *J. Chim. Phys.*, 47 (1950) 184.
[5] G. Charlot et R. Gauguin, *Méthodes d'analyse des réactions en solution*. Masson éd. Paris 1950.
[6] C. Bertin, *Anal. Chim. Acta* 5 (1951) 1.
[7] E. Lewartowicz, *Compt. rend.*, 229 (1949) 362.
[8] Tafel, *Z. phys. Chem.*, 50 (1905) 641.
[9] R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 370.

Reçu le 17 juin 1950

DIE OXYDATION DES ARSENS(III) AN DER QUECKSILBERTROPFELEKTRODE

von

D. COZZI und S. VIVARELLI

Institut für analytische Chemie der Universität, Florenz (Italien)

Die polarographische Literatur des Arsens ist ganz und gar nicht reichhaltig.

Die erste Arbeit von V. Bayerle[1] über die Reduktion von sauren Lösungen der Arsensäure an der Tropfkathode geht auf das Jahr 1925 zurück. Später nahmen K. Kacirkova[2], T. A. Krynkova[3], J. J. Lingane[4] das Studium des Problems wieder auf und erklärten einige, anscheinend eigenartige Tatsachen, die bei der Elektrolyse von sauren Lösungen der Arsensäure auftreten.

Sie zeigten nämlich, dass der Reduktionsprozess nicht sehr einfach ist. Man beobachtet in den Polarogrammen zwei Wellen, von denen nur die erste der Arsenkonzentration proportional ist. Die zweite, die sich nur zum Teil entwickelt, wird durch die Reduktion bis zum Arsin hervorgerufen und eignet sich nicht für quantitative Auslegungen.

Vom analytischen Standpunkt aus lässt sich die Methode verallgemeinern. Sie liefert zwar gute Resultate bei reinen Arsen(III)-Lösungen, z.B. bei $AsCl_3$-Destillaten oder in Fällen, in denen die Mengen anderer gleichzeitig vorhandener Metalle minimal sind, ist aber absolut unverwendbar, wenn zugleich mit dem Arsen bedeutende Mengen von leichter reduzierbaren Metallen anwesend sind.

Jüngst ist es I. M. Kolthoff gelungen[5], einen anodischen Oxydationsprozess des Arsens (III) in alkalischer Lösung durch KOH festzustellen.

Er konstatierte, dass diese anodische Welle, auch wenn sie durch ein Strommaximum beeinflusst wird, der Konzentration des Elements in dem Intervall von 0.9—$4 \cdot 10^{-3}$ mol/l proportional ist.

Gleichzeitig teilt Kolthoff die Feststellung einer anodischen Welle des dreiwertigen Antimons mit; auch diese wird besonders durch ein Strommaximum beeinflusst, so dass ihre Ablesung unmöglich wird.

Da wir unabhängig von Kolthoff's Untersuchungen den Prozess der Oxydation des Antimons mit guten Ergebnissen, auch vom Standpunkt der analytischen Anwendung[6, 7], studiert hatten, erschien es uns interessant, unsere Untersuchungen mit Arsen(III) nicht nur wegen der starken Analogie, die es mit dem Antimon aufweist, fortzusetzen, sondern auch, um die Bedingungen definieren

Literatur S. 221.

zu können, damit die Bestimmung dieses Elementes, die bis heute so schwierig ist, eine praktisch verwertbare Lösung finde.

Das dreiwertige Arsen gibt in alkalischer Lösung eine anodische Welle durch Oxydation in Arseniat nach dem folgenden Schema:

$$AsO_2^- + 2\ OH^- \rightleftarrows AsO_3^- + H_2O + 2\ e \qquad (1)$$

Die Welle ist der Arsenkonzentration vollkommen proportional und entwickelt sich bei vollkommen konstantem Potential (Tabelle I). Die Messungen wurden mit natronhaltigen Arsenitlösungen mit variablem Seignettesalzgehalt von $2.5 \cdot 10^{-1}$ Mol und 1.6 Mol NaOH durchgeführt.

TABELLE I

$C_{As}{}^{+3}$	Wellenhöhe mm	Galv. Empfindlichkeit	μA	$\frac{\mu A}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$	V (bez. Ges. Kal. El.)
$6.02 \cdot 10^{-5}$	5.5	1/20	0.33	3.22	-0.296
$1.47 \cdot 10^{-4}$	13.5	,,	0.81	3.24	-0.296
$2.34 \cdot 10^{-4}$	21.5	,,	1.29	3.24	-0.294
$3.44 \cdot 10^{-4}$	31.5	,,	1.89	3.23.	-0.295
$4.76 \cdot 10^{-4}$	43.5	,,	2.61	3.22	-0.296
$7.40 \cdot 10^{-4}$	68.0	,,	4.08	3.24	-0.294
$2.88 \cdot 10^{-3}$	65.5	1/75	14.8	3.24	-0.293
$2.12 \cdot 10^{-2}$	77.5	1/500	110.2	3.22	-0.293

Die Welle weist, in Übereinstimmung mit der Feststellung von KOLTHOFF, ein Strommaximum auf, besonders, wenn die Konzentration $3 \cdot 10^{-3}$ Mol überschreitet. Wenn man jedoch in Anwesenheit von Thymolphthalein arbeitet (1 ml alkoholische Lösung von 1‰ per 100 ml Flüssigkeit), dann verschwindet dieses Maximum und die Welle ist regelmässig geformt und vollkommen messbar (Fig. 1).

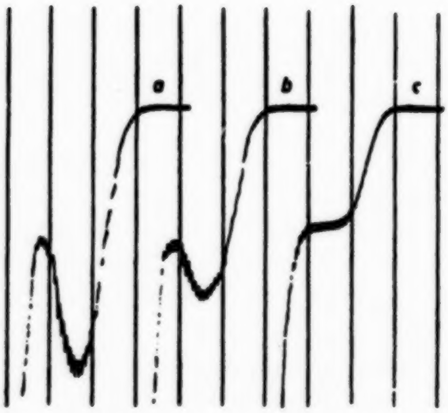


Fig. 1

a) As(III) $4 \cdot 10^{-3}$ in 0.5 *M* KOH

b) desgleichen nach Zusatz von Thymolphthalein bis 0.001 %

c) wie b), bis 0.002 %

Literatur S. 221.

Kleine Mengen von Cl^- haben keinen Einfluss. Grössere Mengen erschweren die Ablesung insofern als die Welle durch den anfänglichen Stromabfall beeinflusst wird.

Das Halbwellenpotential ist eine Funktion der Alkalikonzentration. Aus der Gleichung (I) können wir nämlich erhalten:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{AsO_3^-} \cdot C_{H_2O}}{C_{AsO_2^-} \cdot C^2_{OH^-}}$$

weshalb, wenn der Prozess als vollkommen umkehrbar angesehen wird, das C_{OH^-} das Halbwellenpotential in dem Sinne beeinflussen muss, dass es seinen Wert, mit jeder Variation des Logarithmus der NaOH Konzentration um eine Einheit, um 0.059 V (bei 25°) verschiebt.

Die Erfahrung hat die Hypothese vollkommen bestätigt. In Figur 2 a) ist das Verhalten des Halbwellenpotentials als Funktion der NaOH-Konzentration bei 25° dargestellt; in b) und c) das des Halbwellenpotentials als Funktion der Ätznatron-Konzentration von Seignettesalzlösungen deren Konzentration $3.34 \cdot 10^{-1}$ beziehungsweise $9.96 \cdot 10^{-1}$ Mol ist.

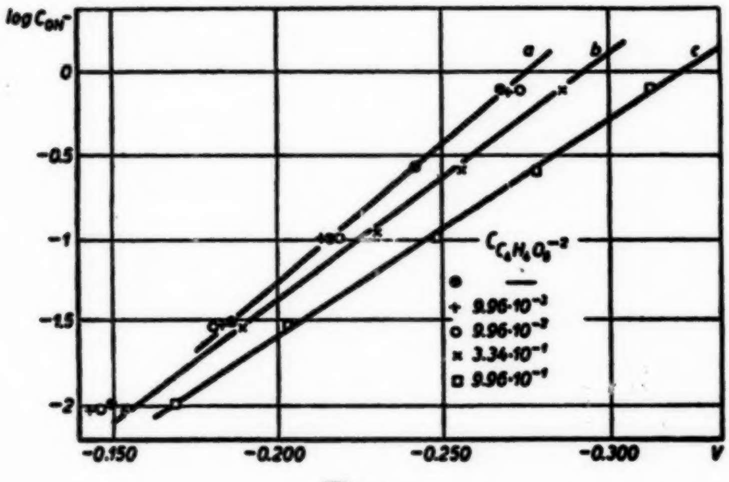


Fig. 2

Die Anwesenheit von Tartraten ruft keine fühlbaren Änderungen des Halbwellenpotentials des Arsens bei Konzentrationen von weniger als $1 \cdot 10^{-1}$ Mol hervor. Sie hat merklichen Einfluss, wenn die Konzentration $3.0 \cdot 10^{-1}$ Mol erreicht und noch stärkeren Einfluss bei molarer Konzentration.

Dass dies bei den Malaten und den Succinaten nicht der Fall ist und, bei gleichbleibender Konzentration, nur zur Hälfte bei den Racematen geschieht, muss offensichtlich der besonderen Struktur der *d*-Weinsäure zugeschrieben werden

Literatur S. 221.

und besonders der entsprechenden Stellung der Hydroxylgruppe und der Carboxylgruppe.

Der Einfluss lässt darauf schliessen, dass die Aktivität der Hydroxyl-Ionen in Anwesenheit von *d*-Tartraten in starker Konzentration fühlbar gesteigert werde, so dass die gleiche Wirkung hervorgerufen wird, wie durch eine stärkere alkalische Konzentration.

In der Tabelle II sind die Werte der in konstanter Arsen- und Ätzkalilösung und variabler Weinsäurelösung ausgeführten Messungen verzeichnet. (Um die Ionenstärke der Mischung nicht merklich zu verändern wird die erhöhte Natriumtartratkonzentration durch entsprechende Verminderung der Natriumsulfatkonzentration kompensiert.)

Bei Betrachtung dieser Werte kann man leicht feststellen, dass die Variationen des Halbwellenpotentials, die bei Erhöhung der Konzentration durch Tartrationen zu beobachten sind, nicht als Folge der Bildung eines Komplexes angesehen werden können. In diesem Sinne spricht nicht nur die Konstanz des Verhältnisses $\mu A/Cm^{2/3}t^{1/6}$, sondern vor allem die Verschiebung des Potentials gegen negativere Werte, eine Verschiebung, die der im Falle der Bildung eines Komplexes zu erwartenden entgegengesetzt ist.

TABELLE II

$C_{AsO_3^-}$	$C_{C_4H_4O_6^{-2}}$	$C_{SO_4^{-2}}$	C_{OH^-}	V	$\frac{\mu A}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$
$5.91 \cdot 10^{-4}$	—	$9.87 \cdot 10^{-1}$	$9.32 \cdot 10^{-1}$	-0.276	2.91
$5.91 \cdot 10^{-4}$	$9.75 \cdot 10^{-3}$	$9.75 \cdot 10^{-1}$	$9.31 \cdot 10^{-1}$	-0.275	2.91
$5.92 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	$8.87 \cdot 10^{-1}$	$9.33 \cdot 10^{-1}$	-0.280	2.93
$5.93 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-1}$	$7.10 \cdot 10^{-1}$	$9.34 \cdot 10^{-1}$	-0.291	2.92
$5.92 \cdot 10^{-4}$	$9.85 \cdot 10^{-1}$	—	$9.33 \cdot 10^{-1}$	-0.318	2.92

Dass diese Wirkung nur durch die *d*-Weinsäure hervorgerufen wird, geht aus der Tatsache hervor, dass die racemische Säure etwa die Hälfte der bei der ersteren beobachteten Verschiebung hervorruft.

Wir hatten keine genügenden Mengen von *l*-Weinsäure zur Verfügung, um zu erproben, ob deren Anwesenheit Potentialverschiebungen hervorruft oder nicht. Jedenfalls ist anzunehmen, dass ihre Wirkung gleich Null ist, so wie andererseits die Wirkung der Bernstein- und der Apfelsäure gleich Null ist.

Erythrit und Mannit hingegen verschieben das Halbwellenpotential gegen positivere Werte und zwar in Übereinstimmung mit dem, was schon bekannt ist. Solche Polyalkohole verbinden sich nämlich mit dem Arsenition zu Komplexen, deren Drehungsvermögen merklich grösser ist als dasjenige von reinen Substanzen.

Literatur S. 221.

In Tabelle III sind die Werte des Verhältnisses, $\mu A/Cm^{2/3}t^{1/6}$ und des Halbwellenpotentials, bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode angeführt, die man mit $4.11 \cdot 10^{-4}$ molaren Arsenitlösungen bei verschiedener alkalischer und *d*-Tartrat-Konzentration erhält. Sämtliche Lösungen sind so hergestellt, dass ihre Ionenkonzentration konstant ist.

TABELLE III

Arsenitkonzentration = $4.11 \cdot 10^{-4}$

$C_{C_4H_4O_6^{-2}}$	$C_{SO_4^{-2}}$	$C_{NO_3^-}$	C_{OH^-}	$\frac{\mu A}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$	V
—	$9.94 \cdot 10^{-1}$	$7.93 \cdot 10^{-1}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	2.95	-0.149
—	,,	$7.70 \cdot 10^{-1}$	$3.25 \cdot 10^{-2}$	2.95	-0.187
—	,,	$7.00 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	2.93	-0.216
—	,,	—	$8.03 \cdot 10^{-1}$	2.79	-0.269
$9.96 \cdot 10^{-3}$	$9.86 \cdot 10^{-1}$	$7.63 \cdot 10^{-1}$	$9.80 \cdot 10^{-3}$	2.92	-0.143
,,	,,	$7.57 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$	2.92	-0.183
,,	,,	$6.74 \cdot 10^{-1}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$	2.90	-0.214
,,	,,	$5.27 \cdot 10^{-1}$	$2.61 \cdot 10^{-1}$	2.90	-0.242
,,	,,	—	$7.71 \cdot 10^{-1}$	2.81	-0.270
$9.96 \cdot 10^{-2}$	$8.97 \cdot 10^{-1}$	$7.67 \cdot 10^{-1}$	$9.82 \cdot 10^{-3}$	2.92	-0.145
,,	,,	$7.55 \cdot 10^{-1}$	$3.03 \cdot 10^{-2}$	2.93	-0.181
,,	,,	$6.73 \cdot 10^{-1}$	$1.05 \cdot 10^{-1}$	2.93	-0.218
,,	,,	$5.28 \cdot 10^{-1}$	$2.60 \cdot 10^{-1}$	2.90	-0.242
,,	,,	—	$7.70 \cdot 10^{-1}$	2.88	-0.274
$3.34 \cdot 10^{-1}$	$6.62 \cdot 10^{-1}$	$7.68 \cdot 10^{-1}$	$9.80 \cdot 10^{-3}$	2.95	-0.153
,,	,,	$7.54 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$	2.93	-0.189
,,	,,	$6.75 \cdot 10^{-1}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$	2.93	-0.230
,,	,,	$5.27 \cdot 10^{-1}$	$2.61 \cdot 10^{-1}$	2.90	-0.256
,,	,,	—	$7.71 \cdot 10^{-1}$	2.88	-0.287
$9.96 \cdot 10^{-1}$	—	$7.66 \cdot 10^{-1}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	2.93	-0.168
,,	—	$7.57 \cdot 10^{-1}$	$3.01 \cdot 10^{-2}$	2.91	-0.203
,,	—	$6.73 \cdot 10^{-1}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$	2.89	-0.247
,,	—	$5.28 \cdot 10^{-1}$	$2.62 \cdot 10^{-1}$	2.89	-0.287
,,	—	—	$7.70 \cdot 10^{-1}$	2.87	-0.313

Die Arsenwelle wird nicht durch die Anwesenheit der gewöhnlichen Metalle gestört, die es im allgemeinen begleiten. In alkalischer Lösung und bei Anwesenheit von Tartraten weisen die Reduktionswellen von Fe^{+3}, Cu^{+2}, Bi^{+3}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, so starke negative Potentiale auf, dass jegliche Interferenz mit der anodischen Welle des Arsens auszuschliessen ist.

Bei Anwesenheit von Antimon hingegen können sich die entsprechenden Oxydationswellen so nahe beieinander befinden, dass sie sich summieren. Dies findet bei leicht alkalischen Lösungen statt, die reich an Tartraten sind.

Wenn die Konzentration der Weinsäureionen verhältnismässig niedrig gehalten wird (es ist nicht möglich, sie auf Null herabzusetzen, um nicht die Stabilität

Literatur S. 221.

der Antimon und eventuell andere Metalle enthaltenden Lösungen zu gefährden), kann die Trennung der beiden Wellen schon für molare alkalische Lösungen erreicht werden. Bei höheren Konzentrationen ist die Trennung absolut (Fig. 3).

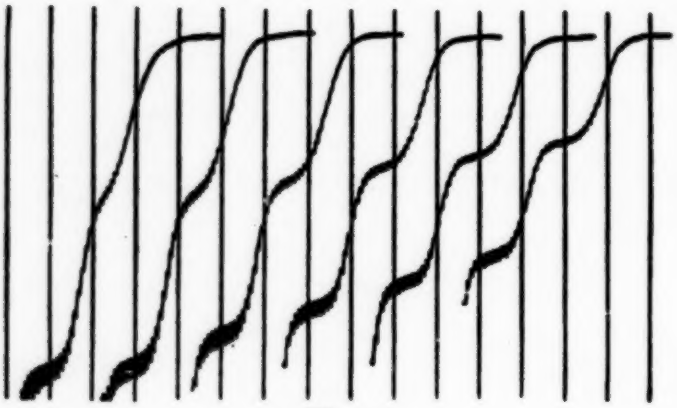


Fig. 3

Die Daten, die sich auf das Polarogramm der Fig. 3 beziehen, sind in Tabelle IV angegeben.

TABELLE IV

$C_{AsO_2^-} = 4.68 \cdot 10^{-4}$; $C_{SbO_3^-} = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $C_{C_4H_4O_6^{--}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$

C_{OH^-}	μA		V		$\mu A/Cm^{2/3}t^{1/6}$	
	As	Sb	As	Sb	As	Sb
0.513	—	—	—	—	—	—
0.943	2.28	2.28	-0.264	-0.407	2.47	2.31
1.877	2.12	2.10	-0.268	-0.428	2.28	2.13
2.841	1.88	1.89	-0.286	-0.451	2.05	1.92
3.745	1.73	1.75	-0.296	-0.467	1.89	1.77
4.711	1.55	1.56	-0.302	-0.474	1.69	1.59

ZUSAMMENFASSUNG

Der Oxydationsprozess des drei- bis fünfwertigen Arsens in alkalischer Lösung mit oder ohne Tartraten, Succinaten, Malaten und Polyalkoholen wird polarographisch untersucht.

Die Oxydation vollzieht sich in vollkommen reproduzierbarer Weise, indem die eine anodische Welle liefert, die der Arsenkonzentration proportional ist. Die Oxydationswelle des Arsens eignet sich, da sie nicht von den gewöhnlichen Metallen beeinflusst wird, ausgezeichnet für analytische Zwecke.

Literatur S. 221.

SUMMARY

The oxidation of As(III) to As(V) in alkaline solution with or without tartrates, succinates, malates or polyalcohols has been studied polarographically.

The oxidation is completely reproducible, and gives rise to an anodic wave proportional to the concentration of the arsenic. This oxidation wave is eminently suitable for analytical purposes, since it is not affected by other common metals.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié, polarographiquement, le processus d'oxydation de l'arsenic (III) en arsenic(V), en solution alcaline, en présence ou en l'absence d'ions tartriques, succiniques, maliques ou de polyalcools.

L'oxydation se produit d'une façon reproductible en donnant une vague anodique, proportionelle à la concentration en arsenic. Cette vague d'oxydation, non perturbée par les autres métaux courants, permet un dosage de l'arsenic.

LITERATUR

[1] V. BAYERLE, *Rec. trav. chim.*, 44 (1925) 514.
[2] K. KACIRKOVA, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 1 (1929) 477.
[3] T. A. KRYNKOVA, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 950.
[4] J. J. LINGANE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 583.
[5] I. M. KOLTHOFF, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 753.
[6] D. COZZI, *Anal Chim. Acta*, 4 (1950) 204.
[7] D. COZZI und S. VIVARELLI, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 300.

Eingegangen den 9. August 1950

ERRATUM

Anal. Chim. Acta, 4 (1950) 208, 3. und 4. Zeile, *statt:* .... 40%ige Lösung von Natriumhydroxyd und 5%ige Lösung von Borax ..... *lies:*
.... 40%ige Lösung von Natriumhydroxid, 10%ige Seignettesalz und 5%ige Borax ....

Anal. Chim. Acta, 4 (1950) 209 in der Gleichung, *statt*: .....$\frac{Va}{Va+Vb}$......

lies : ......$\frac{Va}{Vb}$.......

DOSAGE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA NICOTINE

par

Y. RUSCONI, D. MONNIER ET P. E. WENGER

Laboratoire de Chimie analytique et de microchimie de l'Université, Genève (Suisse)

1. Introduction

Travaillant sur les données de G. SEMERANO[1] au sujet du dosage polarographique de la nicotine, nous avons vérifié le fait signalé par cet auteur, que l'addition d'acide chlorhydrique permet, puis favorise la réduction de la nicotine. Le saut atteint un maximum pour une certaine concentration en acide, il se produit alors, dans le voisinage, un second saut dû à la réduction de l'ion hydrogène, ce qui peut gêner les déterminations. Si l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, les deux sauts tendent à se superposer, ce qui rend impossible un dosage précis de la nicotine.

Dans le procédé mis au point par SEMERANO, les résultats obtenus sont satisfaisants, mais la méthode exige un tâtonnement en ce qui concerne la quantité d'acide à ajouter. Nous avons donc cherché à mettre au point un procédé spécial permettant un dosage plus rapide, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

2. Principe de la méthode

Le dosage s'effectue au polarographe avec l'électrode à gouttes de mercure. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, en quantité déterminée et constante, à une solution aqueuse de nicotine, on observe, à un potentiel donné et fixe, une augmentation de courant. Ce courant est proportionnel à la concentration en nicotine et permet une détermination précise de ce composé.

3. Appareillage

Tous nos essais ont été effectués à l'aide d'un polarographe Sargent, modèle XXI.

Temps de chute d'une goutte de mercure (dans la solution) = 3.75 secondes.
mg Hg/minute = 69.5 mg

Bibliographie p. 227.

Hauteur de mercure = 70 cm
„Damping" 2

Pour le dosage que nous proposons, il n'est pas nécessaire de disposer d'un polarographe perfectionné. On peut le remplacer par un dispositif comprenant un galvanomètre très sensible, un potentiomètre et une électrode à gouttes de mercure.

4. *Etude polarographique de la nicotine en fonction de sa concentration, de celle de l'acide chlorhydrique et du potentiel appliqué*

a. Rôle de l'acide chlorhydrique

Nous avons mesuré les augmentations de courant de diffusion, dus à la réduction de la nicotine, produites par l'addition de différentes quantités d'acide chlorhydrique pour des concentrations variées de nicotine, au potentiel de 1.4 v et 1.3 v. Afin de pouvoir comparer les résultats, il est nécessaire de commencer les mesures au même pH. Pour ce faire, nous avons ajouté un indicateur, le rouge de méthyle (recommandé par SEMERANO[1]).

Nous avons procédé de la façon suivante: la solution renfermant la nicotine est introduite dans un ballon jaugé de 50 ml. On ajoute 6.25 ml de chlorure de potassium 2.5 *N* (solution de base), 3 gouttes d'indicateur (rouge de méthyle) et quelques gouttes d'acide chlorhydrique *N*/10 jusqu'à virage au rose. On complète à 50 ml avec de l'eau bidistillée. Partant de cette solution, on ajoute à une quantité fixe de nicotine des quantités variables d'acide chlorhydrique et on mesure le courant (μa) produit après chaque addition.

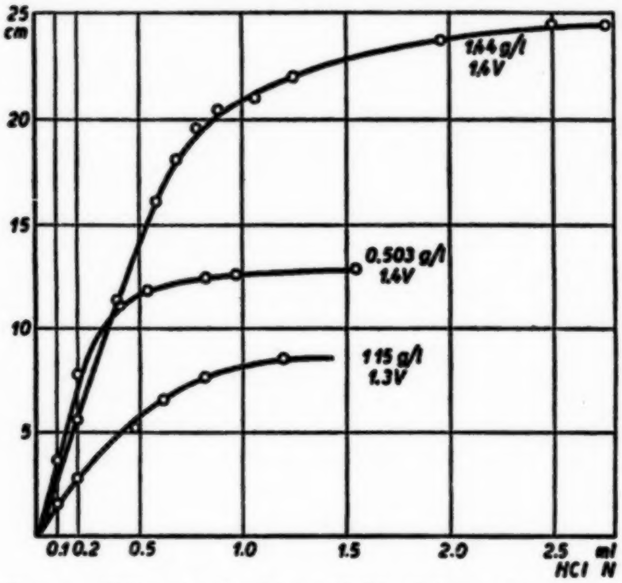


Fig. 1. Rôle de l'acide chlorhydrique dans la réduction de la nicotine.

D'après ces courbes, on peut voir que pour un volume total de solution à analyser de 6 ml, une addition de 2.25 ml d'acide chlorhydrique *N* semble convenir. En effet, à partir de cette concentration, l'intensité du courant de diffusion (μa) a atteint son maximum, il ne dépendra donc plus que de la concentration en nicotine.

Bibliographie p. 227.

b. Choix du potentiel

Le saut dû à l'hydrogène se produit au voisinage immédiat de celui de la nicotine, aussi avons-nous été contraints d'effectuer les mesures, non pas sur le saut total, mais sur la partie ascendante de la courbe, à un potentiel fixe E_1 (à proximité du potentiel $E_{1/2}$ de la nicotine) d'environ 1.3 volt. En réalité, nous mesurons donc h_1 et non h (Fig. 2). La nicotine ne se réduisant qu'en présence d'acide chlorhydrique, nous mesurons le courant de diffusion avant et après l'addition d'acide (ce qui nous donne h_1). La solution de départ a été neutralisée jusqu'à virage rose du rouge de méthyle.

Le potentiel auquel s'effectuent les mesures ne doit pas être trop élevé afin que l'hydrogène ne gêne pas, ni trop bas ce qui aurait pour effet de diminuer la sensibilité et la précision de la méthode. Les essais suivants, effectués à différents potentiels sur des quantités variables de nicotine nous ont permis de faire le choix du potentiel auquel nous devons travailler (Fig. 3).

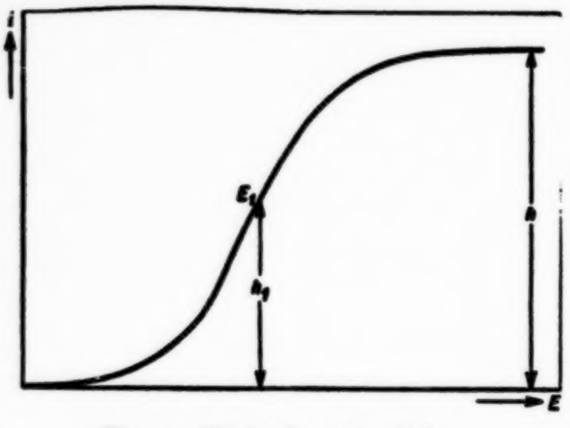


Fig. 2. Choix du potentiel.

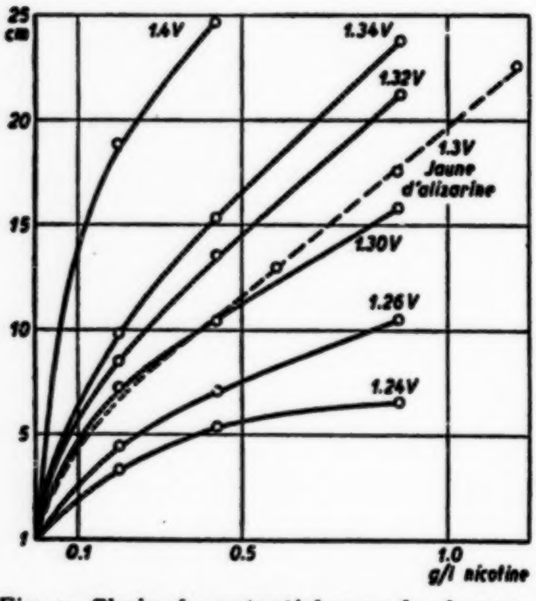


Fig. 3. Choix du potentiel pour le dosage de la nicotine.

Le fait de mesurer la hauteur sur la partie ascendante de la courbe introduit inévitablement une erreur. Des études systématiques sur ce point nous ont montré qu'elle ne dépasse pas ± 0.0002 (voir page 5).

c. Choix de l'indicateur

Tous les essais précédents ont été effectués à partir du pH de virage du rouge de méthyle (pH 6.2 à 4.4), indicateur recommandé par SEMERANO et coll. Nous avons cherché si dans notre cas, un autre indicateur ne donnerait pas de meilleurs résultats. Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures, soit en ajoutant à la solution aqueuse de nicotine des quantités croissantes d'acide chlorhydrique (*N*/10), soit en ajoutant à cette même solution des quantités croissantes d'hydroxyde de sodium (*N*/10). Les résultats sont donnés dans la figure suivante:

On constate que l'hydroxyde de sodium est pratiquement sans effet sur la réduction. D'autre part, on observe que le virage du rouge de méthyle (A) s'effectue dans la partie ascendante de la courbe, c'est-à-dire à un point où la réduction a déjà commencé. Ce fait est à l'origine d'une erreur qui pourrait être assez grande; il est donc nécessaire de choisir un indicateur dont le virage se fasse avant le début de la réduction de la nicotine. Le jaune d'alizarine (pH 10.0 à 12.1) répond à ces exigences. Son virage s'effectue au point B (voir courbe, Fig. 4).

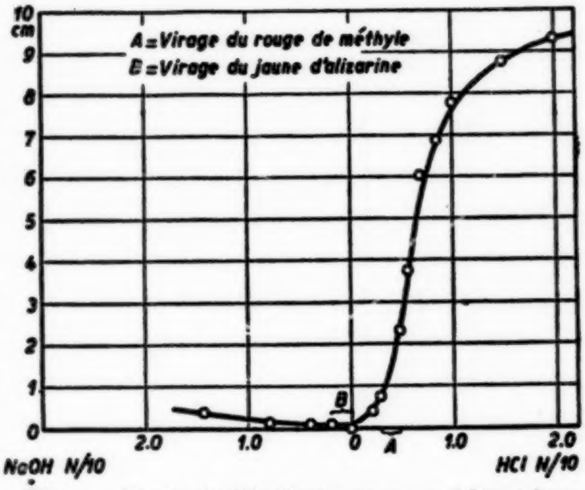


Fig. 4. Choix de l'indicateur pour déterminer le pH de départ.

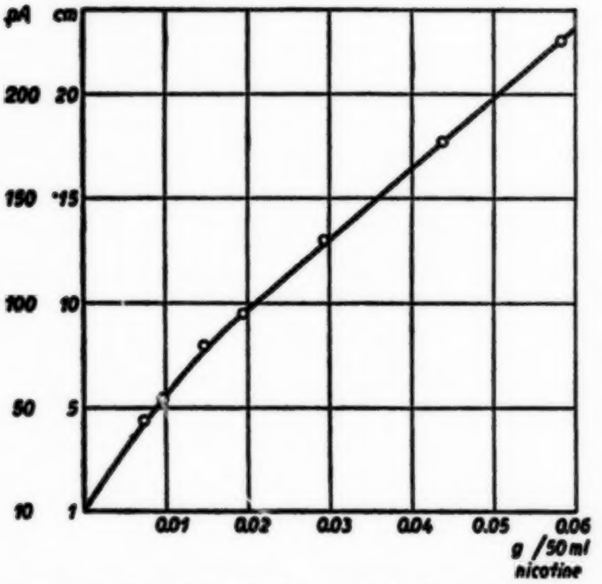


Fig. 5. Courbe d'étalonnage de la nicotine.

5. *Dosage de la nicotine*

Réactifs utilisés

1. Solution étalon de nicotine (5.14 g/l)
2. Solution de chlorure de potassium 2.5 *N*
3. Solution de jaune d'alizarine dans l'eau à 0.01 %
4. Solution d'hydroxyde de sodium 0.1 *N*
5. Solution d'acide chlorhydrique *N*.

Pour préparer toutes ces solutions, il est préférable d'utiliser de l'eau bidistillée.

La solution à analyser est préparée de la façon suivante: la nicotine est introduite dans un ballon jaugé de 50 ml. On ajoute 6.25 ml de chlorure de potassium 2.5 *N* (solution de base), 3 gouttes d'indicateur (jaune

Bibliographie p. 227.

TABLEAU I

Nicotine g/50 ml	Hauteur du saut cm
0.00735	4.4
0.00975	5.5
0.01470	8.0
0.01950	9.5
0.02940	13.0
0.04395	17.65
0.05860	22.5

d'alizarine) et la solution d'hydroxyde de sodium goutte à goutte, jusqu'à virage de l'indicateur au rose. On complète à 50 ml avec de l'eau bidistillée.

8 ml de cette solution sont introduits dans la cuve du polarographe. On fait barbotter un courant d'hydrogène pendant 8 minutes pour chasser l'oxygène. On applique un potentiel constant de 1.3 v. On repère la position de départ de l'index des ampères (sensibilité 0.1 μa/mm). On ajoute ensuite à ces 8 ml, 3 ml d'acide chlorhydrique *N*. Et toujours au même potentiel de 1.3 v on mesure l'augmentation de courant produite par cette addition d'acide (Fig. 5).

6. *Application de cette méthode*

Ce procédé de dosage peut être utilisé pour la détermination de la nicotine dans la fumée de cigarette. Nos résultats à ce sujet feront l'objet d'un prochain mémoire.

7. *Résultats et précision de la méthode*

Comme nous l'avons déjà signalé à propos du choix du potentiel, des petites variations de celui-ci peuvent causer des erreurs considérables. Le potentiel doit donc être réglé avec beaucoup de soin, c'est là le point délicat de la méthode.

Avec une même solution, nous avons essayé de changer et de rétablir le potentiel de 1.3 v. Nous avons obtenu les valeurs suivantes:

11.50 cm
11.40 „
10.80 „
11.30 „
10.95 „

11.00 cm
11.50 „
10.65 „
10.95 „
11.35 „

En faisant la moyenne de ces résultats, on arrive à 11.14. Si l'on considère cette valeur comme théorique, on fait donc sur ces mesures une erreur de ± 0.045 au maximum. On peut diminuer considérablement cette cause d'erreur en effectuant par exemple 10 mesures successives, en changeant et en rétablissant le potentiel et en prenant la valeur moyenne. On pourrait même supprimer cette cause d'erreur en travaillant avec un appareil destiné exclusivement au dosage de la nicotine, où le potentiel resterait rigoureusement constant.

Bibliographie p. 227.

Concentrations limites: 0.005 à 0.06 g de nicotine dans 50 ml.

Dans ces limites, les résultats obtenus sont très satisfaisants. On peut considérer l'erreur maximum d'environ ± 0.0002 g nicotine/50 ml.

RÉSUMÉ

On propose une méthode rapide et précise pour doser la nicotine. On mesure le courant produit, à potentiel constant (1.3 v), par addition d'acide chlorhydrique à la solution à analyser de nicotine.

SUMMARY

A rapid and accurate method for the determination of nicotine is proposed. In this method, the current produced at constant potential (1.3 v) when hydrochloric acid is added to the solution containing nicotine is measured.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine rasche und genaue Bestimmungsmethode für Nikotin wird vorgeschlagen. Man misst den Strom, welcher bei konstantem Potential (1.3 v) in der zu analysierenden Nikotinlösung entsteht, wenn man ihr Salzsäure zufügt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Semerano, *Gazz. chim. ind. appl.*, 14 (1932) 608.

Reçu le 4 juillet 1950

BOOK REVIEWS

Quatrième Rapport. Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. Rédaction P. E. Wenger et Y. Rusconi (Genève) — Une brochure in - 16 de 104 pages, Société d'Edition d'Enseignement supérieur, Paris, 1950. Prix: 650 fr.

Cet ouvrage constitue la suite normale du 2ème Rapport édité en français d'abord, en anglais ensuite, par P. E. Wenger, R. Duckert, J. Gillis et C. J. van Nieuwenburg et il englobe la période 1937-1947. Sa parution fut décidée à Paris en 1946 lors d'une réunion des membres européens de la Commission des réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie. Il est le résultat du travail de laboratoire des membres de cette Commission, éventuellement aidés de leurs élèves.

Toutes les réactions à la touche mentionnées dans le 3ème Rapport, édité en 1948 par la Commission (Librairie Istra, Paris) ont donc été refaites pour savoir si elles présentaient un avantage supérieur aux réactions sélectionnées dans le 2ème Rapport. De nombreux ions ne présentent pas de nouvelles méthodes paraissant s'imposer. Par contre, des paragraphes nouveaux s'ouvrent pour l'eau, l'eau oxygénée, l'hydrazine, l'hydroxylamine, etc.

La présentation des articles est tout à fait identique à celle du 2ème Rapport qui s'est d'ailleurs révélée excellente à l'usage. En utilisant ces deux ouvrages, l'analyste possèdera un guide sûr pour la recherche qualitative minérale, beaucoup plus sûr que les mémoires originaux où l'influence des ions gênants n'est pas toujours étudiée tandis que la limite de sensibilité demeure très souvent exagérée. Ainsi, en prenant l'exemple de l'ion nickel qui a donné lieu, entre 1937 et 1947 à la publication de 22 réactions nouvelles, on s'aperçoit que le 4ème Rapport n'en conserve aucune.

Cette partie de la chimie analytique aura donc été sérieusement épurée grâce au travail désintéressé, mais combien fastidieux, des membres de la Commission. L'impression de l'ouvrage me paraît convenable; le papier est sérieux; la nomenclature des noms chimiques et les abréviations sont, en général, conformes aux règles en vigueur. Ce livre doit figurer sur la table de tous ceux qui font, non seulement l'analyse des traces, mais encore de tous ceux qui recherchent de nouvelles réactions. Les tables de matières, l'index bibliographique sont clairement composés.

Le Doyen P. E. Wenger, brillamment secondé par Mlle Y. Rusconi, a su coordonner d'une façon heureuse, les travaux américains et ceux du continent, pour donner à cette brochure, le sérieux qui a valu un si grand renom au 2ème Rapport.

C. Duval (Paris)

Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleiner Substanzmengen, von Hans Lieb und Wolfgang Schöniger (Université de Graz). — Une brochure in-16 de 161 pages et 52 figures, Springer-Verlag, Vienne 1950, Prix: 2.50 dollars.

L'agréable impression qui se dégage de la lecture de ce petit ouvrage, écrit pour les étudiants, mais qui, je crois, servira plutôt à ceux qui ont passé l'âge de l'être, repose sur son originalité, son aspect pédagogique, sa rédaction appuyée constamment par une expérience fine où transpire à travers chaque ligne un peu de l'esprit et du génie d'Emich et de Pregl.

Les auteurs ont eu l'idée de nous présenter en 40 pages, un choix des principales opérations permettant de faire une synthèse organique, non plus sur une demi ou une molécule-gramme, mais, sur quelques centigrammes de matière première, avec la description du petit matériel (le micro-Soxhlet tient dans le creux de la main) nécessaire pour les effectuer. Dans les 120 pages suivantes, ils décrivent le mode opératoire d'une centaine de synthèses qu'ils ont mises au point avec leurs collaborateurs après les avoir tirées du livre classique de Gattermann-Wieland ou de la collection des *Organic Syntheses*; les principales opérations fondamentales y passent et l'on trouve aussi bien la synthèse du bromure d'éthyle que celle de la rhodamine ou du jaune naphtol S. Chaque opération comprend après l'énumération des produits et des appareils nécessaires, le mode opératoire détaillé, les précautions, le rendement et la durée.

Il faut noter aussi la partie analytique pour l'identification des fonctions qui, pour être très condensée, n'en demeure pas moins intéressante.

L'ouvrage est superbement présenté: grande clarté, beaux caractères, bon papier, pas de faute typographique. Je vois déjà le grand parti que nous, analystes, pourrons en tirer dans l'avenir lorsqu'il s'agira de préparer quelques centigrammes seulement d'un réactif hors commerce ou de médiocre conservation, nécessaire pour nos essais à la touche et dont nous pourrons disposer parfois au bout d'une demi-heure. Les physico-chimistes qui obtiennent des spectres Raman ou infrarouges, qui font des mesures de magnétisme, de moments polaires, de parachors, étant peu gourmands de produits, feront bien de réfléchir aussi sur les possibilités que nous offrent les auteurs de ce livre après avoir réalisé ce tour de force de nous apprendre tant de choses et nous faire tant de promesses en si peu de pages. Nous leur souhaitons, ainsi qu'à la librairie Springer de Vienne, un succès mérité.

C. Duval (Paris)

Handbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. — 3ème Partie. Tome IVb. Eléments du 4ème sous-groupe: titane, zirconium, hafnium, thorium.—Ouvrage broché de XI-524 pages, in - 8°, avec 25 figures Librairie Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950, Prix: 6 £ 16s 6d.

Il est nécessaire de situer cet ouvrage dans le temps et dans l'espace puisqu'il est le premier à subir une analyse dans cette revue et que le premier tome (paru en 1940) est antérieur à la naissance d'*Analytica Chimica Acta*.

Sous la direction de Ludwig (puis de Remigius) Fresenius et de Gerhart Jander, paraît à Wiesbaden, depuis 1940, un traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative, rédigé en collaboration. Les éléments y sont étudiés sous formes de monographies détaillées (y compris leurs séparations) en suivant l'ordre de la classification périodique; la bibliographie est sensiblement complète; elle ne néglige que des choses secondaires ou très anciennes ou vraiment sans valeur originale.

Ce qui fait la caractéristique de cet ouvrage monumental, c'est qu'il est à la fois un outil de compilation et un outil de travail, *de compilation* car on y trouve tout renseignement analytique bien classé, jusqu'à la date de parution, une large place étant faite aux méthodes modernes, analyse à la touche, polarographie, spectrophotométrie, analyse par rayons X, par radioactivité, etc., *de travail* car les méthodes y sont rangées par ordre hiérarchique, avec le mode opératoire détaillé, évitant de recourir aux sources, avec des indications sur les propriétés physiques et chimiques (solubilités notamment) sur le réactif ou le corps produit. Les méthodes jugées de peu de valeur ont droit à l'impression en petits caractères. Certes, l'auteur d'une monographie n'a pas le loisir de refaire toutes les expériences de contrôle, mais, la fréquentation des tomes parus de l'ouvrage depuis plusieurs années, m'a montré que, surtout en gravimétrie, le choix des méthodes sûres était judicieux.

Une sorte d'esprit critique qui commençait à s'installer dans la 8ème Ed. du traité de Gmelin a porté sa trace en s'amplifiant dans le traité de Fresenius et Jander qui a su, tout en profitant des traditions de l'institut de Wiesbaden universellement réputé, tout en utilisant à merveille les documents accumulés par la famille Fresenius depuis près d'un siècle, se débarrasser discrètement de cet esprit lourd de compilation qui a été si décrié, pour fournir aux analystes du monde entier, un livre sain, utile, très bien pensé et très bien présenté.

Le tome que nous avons sous les yeux est dû aux plumes du Dr A. Claassen, chimiste en chef du laboratoire de recherches des lampes Philips d'Eindhoven, qui s'est chargé de rédiger le titane en 169 pages, puis, le zirconium (+ hafnium) en 110 pages et du Dr H. Bode, de Hambourg qui a terminé en 236 pages, l'article sur le thorium commencé par le Dr B. Justel récemment décédé. La bibliographie semble s'arrêter fin 1948; celle des années de guerre nous paraît bien complète; les références groupées à la fin de chaque paragraphe par ordre alphabétique de noms d'auteurs, se sont toujours montrées exactes et les noms propres, à de rares

exceptions près (Exemple: Kumins, page 236) sont correctement orthographiés. Il nous a semblé seulement que le papier ne valait pas celui des premiers tomes.

Mais, je ne veux atténuer par aucune critique la réussite de cet ouvrage; il faut admirer sans réserve à quel point la chimie analytique du thorium a été bien fouillée et la façon dont les séparations du titane et du zirconium (corps peu sympathiques aux analystes) sont brillamment exposées. Après avoir lu cet ouvrage page par page, fait des recoupements avec mes propres notes, je dois avouer que j'en ai tiré des sujets de recherche pour les mois à venir et que j'y ai trouvé la réponse à des questions pendantes depuis quelques années. Et maintenant, souhaitons à nos collègues de Wiesbaden qu'ils puissent achever en paix, pour 1955, les derniers tomes qu'ils nous ont promis et que nous attendons avec impatience.

C. Duval (Paris)

Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative, par G. Charlot, pp. 328, 88 illustr., paper-bound, 450 fr. frs., 3ème ed., Masson et Cie, Paris 1949.

This edition is entirely rewritten and offers a great many novelties in the theoretical treatment of qualitative analysis as well as in its practical application.

The first part of the book, 133 pages, is a treatise on the general properties of ions. In addition to a short introduction, the subject matter is divided into twenty-two chapters: 1. Structure of atoms and compounds. Electrovalency. Coordination. Structure of solutions. 2. Chemical equilibrium. Different types of reactions. 3. Oxidation-reduction (Transfer of electrons). 4. Acids and bases (Transfer of protons). 5. Complexes (Transfer of ions and polar molecules). 6. Complexes and acidity (Transfer of ions and protons). 7. Complexes and oxidation-reduction (Transfer of ions and electrons). 8. Oxidation-reduction and acidity (Transfer of electrons and protons). 9. Heterogeneous equilibria. 10. Properties of precipitates. 11. Solubility of difficulty soluble compounds. 12. Precipitation and acidity. 13. Precipitation and complexes. 14. Precipitation and oxidation-reduction. 15. Oxidation-reduction properties of the metals. 16. Precipitation, complexes, oxidation-reduction and pH. 17. Non-aqueous solvents. 18. Reactions in the presence of another solvent. Extraction. 19. Slow reactions. Catalysis. 20. Indicators and reagents. 21. Periodic properties of the elements. 22. Technique and scheme of analysis.

The different types of reactions are all treated in the same way (Donor = Acceptor + Particle) in formal agreement with Brönsted's acid-base system. They are illustrated with numerous examples. The presentation is very clear and concise.

The second part of the book, 175 pages, is divided into eighteen chapters presenting the reactions of sixty-six elements. Each kind of ion is as a rule treated under the following headings: Valency, Influence of pH, Complexes, Difficultly soluble compounds, Organic solvents, Equilibrium constants, Oxidation-reduction, Detection (Reagents, Procedure, Limit of sensibility, Specificity). The author has collected a very large amount of valuable quantitative information on the analytically applicable reactions.

The third and final part of the book, 13 pages, contains an entirely new scheme of analysis, the main feature of which is the attempt at detecting the different ions with a minimum of separations by using pH control methods, complex formation, selective reagents, and organic solvents. The methods proposed are not intended for the detection of traces, which should always be determined in at least a semi-quantitative way to be of any value; the present methods are rather more suitable for the detection of quantities amounting to 0.1 — 1 percent of the original sample.

The reviewer is of the opinion that this text marks an extraordinary progress in the treatment of qualitative analysis; its value as a practical scheme of analysis can only be ascertained by its use in the laboratory.

F. Nydahl (Uppsala)

Directory of U.S. Companies, compiled pursuant to Section 112 (i) of the Foreign Assistance Act of 1948 (as amended), published by the Economic Cooperation Administration, Office of Small Business, vi and 822 pages, 1950.

This excellently produced volume aims at assisting the importers in the Marshall-aided European countries in broadening their sources of supply in the U.S.A., thus stimulating the most efficient use of the Marshall-dollars. It lists those smaller companies in the U.S.A. who have expressed their desire to take part in international trade generally, and in exporting the products financed by E.C.A. in particular.

There is a foreword by E.C.A.'s administrator **Paul G. Hoffman**, and hints for using the directory are given. The body of the work consists of two parts. Section I (362 pages) is an alphabetical list of materials, products and services, totalling some 4,200 headings, under each of which are listed names of companies and firms in the U.S.A. who are able and willing to supply the items named in the heading. Section II (459 pages) is an alphabetical list of over 15,000 full names and addresses of all the companies and firms listed only by name in Section I.

This very practicably arranged and extensive directory will undoubtedly prove an extremely efficient tool for assisting European importers in contacting American exporters, and provide a useful contribution to international economic co-operation. Those interested may order a copy at the "Economic Cooperation Administration" in their respective countries.

W. **Gaade** (Amsterdam)

Les hautes temperatures et leurs utilisations en chimie, Ouvrage publié sous la direction du Professeur P. **Lebeau**. Membre de l'Institut; Monsieur F. **Trombe**, Secrétaire Général. Deux tomes, 1398 pages, 820 figures, 107 tableaux. Masson et Cie Editeurs, Paris, 1950, brochés 8200 fr., cartonnés 9000 fr.

Cet ouvrage résulte de la collaboration des spécialistes français de la Chimie des Hautes Températures. Le Comité des Hautes Températures, créé en 1920, avait publié en 1924, sur un sujet similaire, le livre *Fours électriques et Chimie*. Le présent traité, qui découle en somme de ce comité initial, montre par son ampleur toute la fécondité de l'idée première, et les projets évidents réalisés depuis lors.

Le travail des Savants, des Chercheurs, des Ingénieurs se développe en effet dans leurs laboratoires, leurs ateliers; il prend corps d'une manière eparse dans les publications et mémoires originaux. Par suite de cette longue évolution, le besoin se fait sentir d'une synthèse de tous ces apports nouveaux si variés, et d'origines techniques, professionnelles, individuelles très différentes. Ces mises au point sont fructueuses, non seulement pour le non initié désireux d'étudier une question peu connue de lui, mais même aussi pour le spécialiste avide de glaner dans des territoires contigus au sien, tout ce qui peut entraîner à des perfectionnements ou à des idées nouvelles dans son domaine propre.

Le *Traité des Hautes Températures et leurs utilisations en Chimie*, s'il répond bien à ce but de synthèse, présente une portée encore bien plus vaste. Véritable encyclopédie des Hautes Températures, il traite en effet de tout ce qui concerne la *production* des hautes températures, la *mesure*, le *contrôle*, la *régulation* de celles-ci.

L'ouvrage expose les *résultats* de nature purement scientifique, de nature technique ou technologique par les applications pratiques qu'ils suscitent, acquis par les investigations dans les domaines des hautes températures.

Le traité est donc bien un outil de travail du Savant, de l'Ingénieur, qui ont à s'occuper à quelque point de vue des Hautes Températures. Dans le domaine plus restreint de la Chimie Analytique auquel il se place par profession, l'Analyste a beaucoup à apprendre d'un tel ouvrage. Les fours de nos laboratoires d'analyse, dans l'état actuel de notre science et de nos techniques tout au moins, n'ont pas à accéder aux „hautes températures" actuellement acquises, qui, selon le traité, atteignent tout près de la température „quasi solaire" de 10 000° K. Nos instruments sont bien plus modestes et, pratiquement, plafonnent dans la majorité des cas vers 1400°, une frontière étant d'ailleurs marquée vers 1000° par le passage

des fours habituels à résistances, aux appareils à baguettes chauffantes, et par les limites pratiques de mesure des couples thermoélectriques. Et, en analyse proprement dite, cette frontière des 1000° doit être dépassée, ne serait-ce que pour calciner nos précipités d'alumine! Dans ce domaine modeste, le traité nous apporte une documentation complète: fours électriques classiques, balances thermiques de **Guichard** et de **Chevenard**, fours pour le dosage classique du carbone, du soufre dans les fontes et aciers, de l'oxygène dans les cuivres, etc. Il nous laisse même entrevoir des possibilités nouvelles dans la voie de nouveaux éléments chauffants, issues de progrès récents dans les méthodes céramiques, matériaux destinés peut-être à supplanter les habituelles baguettes de carbure de silicium.

Les fours permettant de travailler dans le vide font l'objet d'un exposé où l'Analyste trouvera en particulier le dosage du gaz dans les métaux: O, H dans les aciers, dosage des gaz dans les aluminiums, etc.

Le spectrographiste sera intéressé par l'obtention du graphite spectrographiquement pur, ainsi que par l'étude des éléments obtenus à l'état atomique dans la décharge.

Les compositions des *alliages et aciers réfractaires*, et également des *carbures* réfractaires sont des précisions d'intérêt évident pour l'analyste.

Les *matériaux réfractaires et ultra-réfractaires* (siliceux, alumineux, argileux, magnésiens, etc. . .) sont étudiés avec la documentation la plus complète, et en particulier les méthodes d'essais physiques et chimiques sont décrites; l'effort de normalisation fait par l'Association Française de Normalisation (AFNor) dans ce domaine est mis à sa juste valeur.

En résumé, le traité des ,,Hautes Températures et leurs utilisations en Chimie" a sa place toute marquée dans nos laboratoires.

M. Jean (Paris)

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LES TITRAGES ÉLECTROMÉTRIQUES

par

G. DUYCKAERTS

Université de Liège (Belgique)

Les titrages électrométriques sont basés sur la mesure, soit de la différence de potentiel (potentiométrie), soit du courant électrique (ampérométrie) entre deux électrodes plongeant dans la solution à titrer; ce sont, le plus souvent, une électrode indicatrice en platine et une électrode de référence pratiquement impolarisable (électrode au calomel, électrode Ag/AgCl, etc.). On utilise fréquemment pour les titrages ampérométriques la microélectrode à goutte de mercure de HEYROVSKÝ ou encore la microélectrode tournante en platine de KOLTHOFF.

Chacune de ces méthodes peut encore se subdiviser de la façon suivante:

1. Potentiométrie: a) sous courant nul,
   b) sous courant constant (positif ou négatif),
   c) sous résistance extérieure constante.
2. Ampérométrie: a) sous voltage extérieur nul,
   b) sous voltage extérieur constant,
   c) sous résistance extérieure constante.

La potentiométrie sous courant nul constitue la méthode électrotitrimétrique classique où l'on mesure le potentiel d'oxydo-réduction de la solution, au cours du titrage, soit par la méthode d'opposition, soit au moyen d'un voltmètre électronique à résistance électrique extrêmement élevée.

L'ampérométrie sous voltage extérieur constant ou nul, au moyen de la microélectrode à Hg ou en Pt a été étudiée spécialement par KOLTHOFF et ses collaborateurs[1,2]; généralement, il faut disposer d'un montage potentiométrique (polarographe par exemple) pour maintenir entre les deux électrodes une différence de potentiel convenable, mais il arrive, lorsque l'on a affaire à des substances relativement oxydantes, que la source extérieure de potentiel peut être supprimée, et qu'il suffit de relier directement les deux électrodes au galvanomètre. Ce dernier cas se présente, en particulier, pour le titrage du manganèse par le permanganate en milieu pyrophosphorique, (étudié par GOFFART, MICHEL ET PITANCE[3]); au potentiel d'une électrode Ag/AgCl, le permanganate est réductible sur une électrode en platine brillant.

Bibliographie p. 237.

En toute rigueur, l'ampérométrie sous voltage constant exige que la résistance du circuit extérieur aux électrodes (comprenant le galvanomètre et les shunts) soit nulle; en pratique, les courants mesurés étant très faibles (plusieurs dizaines de μA), la chose est réalisée lorsque cette résistance ne dépasse pas un millier d'ohms.

Si, au contraire, on intercale dans le circuit de mesure une résistance importante, le potentiel de l'électrode indicatrice — pour une différence de potentiel extérieure appliquée constante ou nulle — ne sera plus constant mais variera proportionnellement avec le courant, le coefficient de proportionnalité étant évidemment la résistance en question. GOFFART, MICHEL ET PITANCE[2] ont montré l'influence de la valeur de cette résistance sur la courbe ampérométrique obtenue; ils trouvent que le terme du titrage se marque toujours par une cassure dans la courbe mais que celle-ci devient de moins en moins nette au fur et à mesure que la résistance augmente. En pratique, on travaille avec la résistance minimum, c'est-à-dire la résistance du microampèremètre.

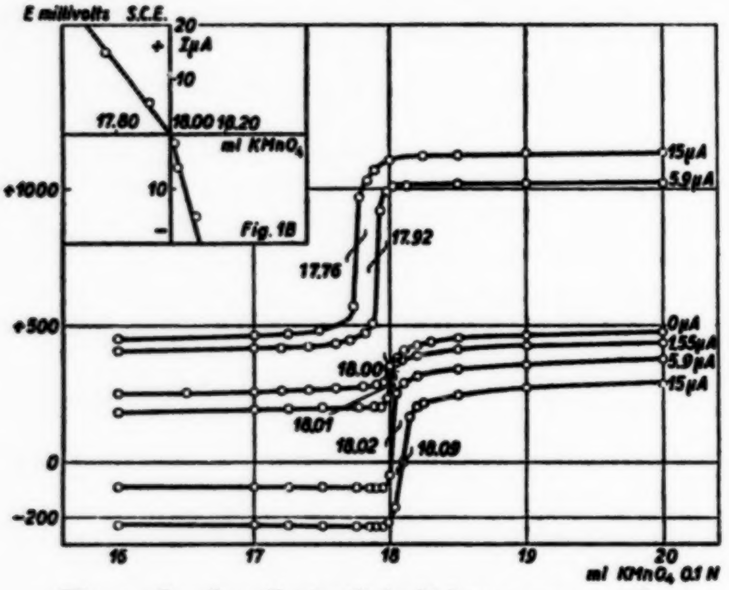


Fig. 1. Courbes électrotitrimétriques, pH = 7.8

Lorsque la résistance devient très élevée, la courbe ampérométrique ne permet plus de repérer le terme avec précision; au contraire, dans ce cas, la variation de la différence de potentiel aux bornes des électrodes est brusque au terme; c'est alors un cas de potentiométrie sous résistance extérieure constante — (avec application d'une force électromotrice extérieure constante ou nulle) —.

Enfin, il reste à examiner le cas de la potentiométrie sous courant constant. Pratiquement, la chose est aisément réalisable; il suffit de prendre une source

Bibliographie p. 237.

de courant continu de plusieurs dizaines de volts qui est raccordée aux deux électrodes en y intercalant une résistance très élevée.

Nous avons utilisé une batterie de 60 volts et des résistances de 10 MΩ et 3.9 MΩ et dans une autre expérience une batterie de 6 volts avec une résistance de 3.9 MΩ; les courants de polarisation étaient successivement de 1.55 μA, 5.9 μA et 15 μA; pour chaque résistance, nous avons effectué deux titrages, l'un en polarisant l'électrode en platine positivement (réaction d'oxydation à l'électrode de platine) et l'autre en inversant le courant (réaction de réduction). L'électrode de référence était constituée par une électrode au calomel saturée. La d.d.p aux bornes des deux électrodes était mesuré au moyen d'un pH-mètre **Beckman**.

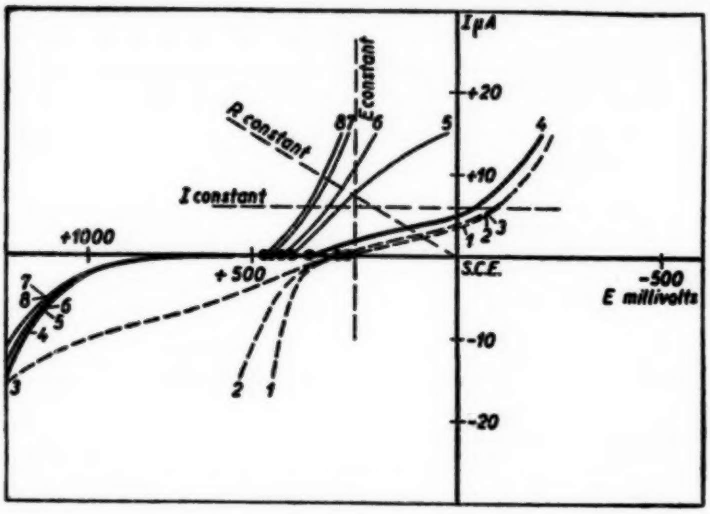


Fig. 2. Courbes de polarisation, pH = 7.8
1: 16 ml $KMnO_4$ ajoutés
2: 17.8 „ „ „
3: 17.9 „ „ „
4: 18.00 „ „ „
(point équivalent)
5: 18.1 ml $KMnO_4$ ajoutés
6: 18.2 „ „ „
7: 19 „ „ „
8: 20 „ „ „

Etant donné que le titrage du manganèse par le permanganate en milieu pyrophosphorique avait déjà été étudié, par les auteurs cités, par ampérométrie et potentiométrie sous résistance constante, nous avons effectué ces quelques essais de potentiométrie à courant constant pour ce même titrage en travaillant au pH de 7.8.

La Figure 1a montre les courbes de titrages ainsi obtenues au voisinage du terme. Nous avons, à titre de comparaison, déterminé, dans les mêmes conditions, la courbe potentiométrique classique.

On peut y remarquer que la polarisation positive ou négative exalte fortement le saut de potentiel mais que, dans chaque cas, il y a une erreur de terme, par

Bibliographie p. 237.

défaut dans le cas de la polarisation positive et par excès dans l'autre cas.

Cette erreur augmente avec l'intensité du courant de polarisation, comme le montre la Fig. 1b et elle est particulièrement importante dans le cas de la polarisation positive. Le terme correct fourni par la méthode potentiométrique classique se trouve à 18.00 ml de $KMnO_4$.

Fenwick[4] a proposé, en 1923, dans le cas de l'utilisation d'électrodes bimétalliques, la polarisation pour augmenter le saut de potentiel au terme; l'auteur ne signale cependant aucune erreur au terme introduite par ce courant de polarisation.

Les courbes d'électrotitrages de la Fig. 1a ont servi à tracer l'allure des courbes de polarisation de la solution à différents degrés d'avancement du titrage (Fig. 2). Ce diagramme de polarisation permet de retrouver rapidement l'allure des courbes électrotitrimétriques dans les différents cas de potentiométrie et d'ampérométrie envisagés. Ainsi la courbe potentiométrique, sous courant de polarisation de + 5.9 μA, s'obtient en portant les potentiels des points d'intersection de l'horizontale $I = 5.9\ \mu A$ avec les courbes de polarisation en fonction des volumes de $KMnO_4$ ajoutés correspondant à chacune des courbes. Il en est de même des courbes électrotitrimétriques par potentiométrie ou ampérométrie sous résistance constante; dans ce cas, ce sont les points d'intersection des courbes de polarisation avec une droite passant par l'origine et dont la pente vaut la résistance considérée. Le cas de l'ampérométrie sous tension constante s'obtient également directement.

Ces considérations montrent à suffisance l'importance pour la chimie analytique de la connaissance des courbes de polarisation des différents systèmes oxydoréducteurs, pour orienter le choix d'une méthode de dosage électrotitrimétrique.

Il reste à essayer d'interpréter l'erreur de terme que nous avons observée pour la potentiométrie sous courant constant: tout d'abord, il est à remarquer que les courbes de polarisation 5, 6, 7, 8 du côté des courants positifs sont des courbes résultantes correspondant d'une part à la réduction de MnO_4^- et d'autre part à la réaction caractéristique des courbes 1, 2, 3. Dans ces conditions, étant donné que la courbe de polarisation négative (courant positif) ne se modifie pratiquement pas avant le terme (voir Fig. 1), on peut comprendre que le saut important de potentiel ne se produira qu'au moment où l'excès de $KMnO_4$ est tel que l'intensité du courant électrique qu'il est susceptible de donner au potentiel de l'électrode avant le terme devient de l'ordre de grandeur du courant de polarisation imposé. On comprend ainsi qu'il y ait une erreur par excès et qu'on réduira cette erreur, en prenant, non pas le point d'inflexion de la courbe, mais plutôt l'intersection entre les deux portions de courbes extrapolées.

En prenant le terme par extrapolation comme dans un titrage ampérométrique, on trouve:

18.02	17.99	17.97	(par extrapolation)
18.09	18.02	18.01	(point d'inflexion)

Bibliographie p. 237.

Au contraire, dans le cas de la polarisation positive (courant négatif), l'augmentation de potentiel commence à se marquer dès que la concentration en ions réducteurs à titrer donne des courants de polarisation qui commencent à se rapprocher du courant imposé; il y aura, donc, une erreur de terme par défaut.

RÉSUMÉ

Après un bref rappel des méthodes électrotitrimétriques, l'auteur étudie la potentiométrie sous polarisation constante.

Cette méthode est appliquée à la titration de Mn^{+2} par $KMnO_4$ en milieu pyrophosphorique (pH = 7.8).

Les résultats montrent que pour une polarisation positive ou négative, le saut de potentiel est exalté, et donne lieu à une erreur de terme; cette erreur augmente avec l'intensité du courant de polarisation et elle est particulièrement importante dans le cas de la polarisation positive.

Finalement, l'auteur attire l'attention sur l'importance pour la chimie analytique de la connaissenie des courbes de polarisation.

SUMMARY

After a short classification of the electrotitrimetric methods, the author has studied the potentiometric method under steady polarization.

This method is applied to the titration of Mn^{+2} by $KMnO_4$ in a pyrophosphoric medium (pH = 7.8).

The results show that by positive or negative polarization the jump is exalted at the term, but gives rise to an error of term; this error rises according to the intensity of the polarization current and is particularly important in the case of positive polarization.

The author concludes in drawing attention upon the significance, in analytical chemistry, of polarization curves.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer kurzen Zusammenstellung der elektrotitrimetrischen Methoden, wurde die potentiometrische Methode bei konstantem Polarisationsstrom untersucht. Diese Methode kommt in der Titration von Mn^{+2} durch $KMnO_4$ in pyrophosphorischer Lösung (pH = 7.8) zur Anwendung.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei positiver oder negativer Polarisation, der Sprung am Ende erhöht wird, aber dass ein Endpunkt-Fehler auftritt. Dieser Fehler wächst mit der Intensität des Polarisationsstromes und ist im Falle einer positiven Polarisation besonders gross.

Der Verfasser macht zum Schluss auf die Bedeutung der Kenntnis von Polarisationskurven in der analytischen Chemie aufmerksam.

BIBLIOGRAPHIE

[1] I. M. KOLTHOFF ET J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Publ., New York, 1941.

[2] I. M. KOLTHOFF, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 606 (revue des travaux de 1941 à 1948).

[3] G. GOFFART, G. MICHEL ET TH. PITANCE, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 393.

[4] FENWICK, *Dissertation*, Ann Arbor, Mich., 1923.

Reçu le 18 septembre 1950

DER NACHWEIS DES PHOSPHATIONS MIT MOLYBDÄNREAGENS UND SEIN VERHALTEN IN DER QUALITATIVEN ANALYSE

von

E. VAN DALEN UND G. DE VRIES

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

EINLEITUNG

Der Nachweis der Phosphate mit Molybdänreagens beruht auf der Bildung einer komplexen Phosphormolybdänsäure in salpetersaurer Lösung. Diese komplexe Säure kann entweder durch Bildung eines Niederschlages oder durch Reduktion zum Molybdänblau erkannt werden. Obwohl die letztere Methode in einer besonderen Ausführungsform der Reaktion einen sehr empfindlichen Nachweis ermöglicht[1], zeigt sie den Nachteil, dass die Kieselsäure in gleicher Weise reagiert. Ebenfalls stören viele reduzierende und oxydierende Stoffe.

Die komplexe Säure wird am einfachsten als Ammonsalz niedergeschlagen, weil das Reagens schon Ammonsalz enthält. Aber auch andere Kationen, z.B. von Alkaloiden, können verwendet werden. Der *Deuxième Rapport*[2] beschreibt die Reaktion mit chininsulfathaltigem Molybdänreagens, die zwar empfindlicher ist, aber mit grösseren Mengen Kieselsäure ebenfalls positiv ausfällt. Viele reduzierende Substanzen stören auch diese Reaktion, Oxydationsmittel stören im allgemeinen nicht. Störungen durch Kationen mit Ausnahme von As(V) werden im allgemeinen nicht erwähnt[3] oder ausdrücklich verneint[2].

ZWECK DER UNTERSUCHUNG

Da die Phosphorsäure sehr häufig neben Kieselsäure nachgewiesen werden muss, haben wir erstens versucht eine Form der Reaktion zu finden, in der sie für allgemeine Zwecke empfindlich genug ist und in Gegenwart von Kieselsäure angewandt werden kann.

Weiters war zu prüfen, welche Kationen und Anionen die Reaktion stören und in welcher Weise diese Störungen aufgehoben werden können.

Schliesslich war zu erwägen in wie ferne die gefundenen Tatsachen bei der systematischen Analyse der Kationen und Anionen zu berücksichtigen sind.

Literatur S. 244.

AUSFÜHRUNG DER REAKTION

Aus dem in der Einleitung Gesagten geht hervor, dass wegen der Störung durch Kieselsäure weder die Reaktion mit dem chininhaltigen Reagens noch die Reduktion der Phosphormolybdänsäure in Betracht gezogen werden sollten. Zwar lässt im letztgenannten Falle die Kieselsäure sich mit Weinsäure maskieren[1], dabei wird aber die Empfindlichkeit des Nachweises erheblich verringert, weil auch die Phosphorsäure in merklichem Masse maskiert wird, sobald die Konzentration der Weinsäure gross genug ist um die Kieselsäure zu maskieren. Dies dürfte aus nachstehenden Versuchen klar werden, die mit 1 Tropfen Probelösung (silikat-oder phosphathaltig), 1 Tropfen Weinsäure (verschiedene Konzentrationen), 1 Tropfen Salpetersäure ($5N$), 1 Tropfen Ammonmolybdat (10 %), 1 Tropfen Benzidinazetat (0.2 % in 10 %iger Essigsäure) und festem Natriumazetat ausgeführt wurden.

Weinsäure Konzentration	Menge SiO_2 und Reaktion	Menge PO_4 und Reaktion
20 %	1 mg, negativ	1 mg, negativ
10 %	1 mg, negativ	1 mg, ganz schwach pos.
5 %	1 mg, schwach pos.	5 µg, positiv

Es zeigte sich, dass die Fällung mit dem gewöhnlichen Molybdänreagens eine für allgemeine Zwecke völlig befriedigende Empfindlichkeit aufweisen kann, ausserdem stört die Kieselsäure nicht. Die Ausführung war wie folgt:

In ein Mikrozentrifugenröhrchen werden nacheinander 1 Tropfen ammonnitrathaltige Salpetersäure und 1 Tropfen Molybdatlösung gebracht; die niedergeschlagene Molybdänsäure wird durch Rühren wieder gelöst, dann wird 1 Tropfen der Probelösung zugegeben.

Bei sehr geringen Phosphatkonzentrationen wird nach 5 Minuten zentrifugiert. Ein gelber Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Phosphat an.

Mit 1 ml der Probelösung und 1 ml jedes der beiden Reagenslösungen ist die Empfindlichkeit kaum verdoppelt.

Die Reaktion wird ohne Erwärmung ausgeführt um eine dadurch bisweilen hervorgerufene Präzipitation von Molybdänsäure sicher zu verhüten.

Empfindlichkeit: 1 µg im Tropfen (1 : 50 000), zweifelhaft zwischen 0.5 und 1 µg.

Reagenzien: Ammonmolybdat 20 % in $1N$ NH_3; NH_4NO_3 10 % in HNO_3 (sp.g. 1.4).

Störungen: Die Reaktion wurde in alleiniger Anwesenheit von 1 mg jedes der unten erwähnten Ionen geprüft. Die Ionen von Ag, Hg(I), Tl(I), Pb(II), Sb(III), Sn(II und IV), Hg(II), Cu(II), Cd, Bi, Pd(II), Au(III), Te(IV), V (IV), Fe(III), Cr(III), Al, Be, U(VI), Th, La, Ce(III und IV), Er, Mn(II), Zn, Co(II), Ni, Ca,

Literatur S. 244.

Sr, Mg, Rb, K, Na und Li verringern die Empfindlichkeit nicht. Über Ge(IV) siehe CHARLOT[8].

As(III und V) reagieren wie PO_4^{-3}, aber sehr unempfindlich (wie 1-3 μg PO_4). Sie sind mit H_2S zu beseitigen.

Sb(V) bildet einen weissen Niederschlag. Entfernung mittels HNO_3 oder H_2S.

Pt(IV) gibt einen orangegelben Niederschlag, vielleicht von $(NH_4)_2[PtCl_6]$; es ist zuvor als Sulfid zu entfernen.

V(V) erhöht die Grenze der Nachweisbarkeit bis 7 μg. Nach kurzem Aufkochen der sauren Phosphatlösung vor Ausführung der Reaktion ist die Empfindlichkeit normal.

W(VI) stört indem in der sauren Reagenslösung Wolframsäure gefällt wird; die Reaktion wird undeutlich und unempfindlich. Ein Tropfen Weinsäure (20%ig) hebt diese Störung auf; die Empfindlichkeit ist dann ungefähr 2 μg. Vorheriges Ausfällen von 1 mg Wolframsäure durch Ansäuern der Lösung mit HNO_3 und Zentrifugieren eliminiert ein wenig Phosphat; 3 μg im Tropfen werden nicht zurückgefunden, 15 μg ergeben positive Reaktion, ungefähr wie 5 μg in Abwesenheit von W.

Se(IV) erhöht die Grenze auf 10 μg; ausserdem bildet sich im Mikrozentrifugenröhrchen langsam ein weisser Niederschlag. Es wird zuvor mit H_2S entfernt.

Se(VI) ist wegen seiner leichten Reduzierbarkeit in saurer Lösung nicht geprüft worden. Entfernung wie Se(IV).

Das Verhalten von Te(IV) ist undeutlich geblieben. Als TeO_2 in die ammonnitrathaltige Salpetersäure gebracht störte es nicht, dagegen ergab Kaliumtellurit mit dem Molybdänreagens eine dicke weisse Fällung; jedoch unterblieb diese Fällung, wenn die tellurithaltige Lösung erst der ammonnitrathaltigen Salpetersäure zugegeben und danach die Molybdatlösung zugefügt wurde. Natriumtellurit ergab keine Fällung, auch nicht in Anwesenheit von 4 mg KCl.

Te(VI) verursacht eine geringe Fällung, die nicht stört. Te(IV und VI) können mit H_2S entfernt werden.

Über Mo(VI) siehe unten, Kationenanalyse.

1 mg Ti (IV) maskiert 100 bis 200 μg PO_4, 0.2 mg maskiert 2 μg PO_4. Vorhergehendes Kochen des Probetropfens mit 1 Tropfen $(NH_4)_2[SiF_6]$(4 %ig) hebt die Störung auf, die Reaktion tritt aber etwas träger ein als gewöhnlich und der Niederschlag ist in kleinen Mengen gelblichweiss; die Empfindlichkeit wird ungefähr 2 μg.

Zr(IV) stört schon in 3-bis 5facher Menge. 1 Tropfen $(NH_4)_2[SiF_6]$(4 %ig), bei Ausführung der Reaktion zugegeben, hebt die Störung völlig auf.

Ba^{+2} in grossen Mengen (über 0.5 mg) gibt einen groben Niederschlag von $BaMoO_4$, der praktisch nicht stört, weil das Ammonphosphomolybdat nach dem Zentrifugieren als eine gelbe Schicht auf dem $BaMoO_4$ gut sichtbar ist.

Cs^+ gibt mit dem Reagens auch in Abwesenheit von Phosphat eine weisse Fällung. Wenn vorher 1 Tropfen Weinsäure (10 %ig) zugegeben ist, bildet sich

Literatur S. 244.

dieser Niederschlag träger und in geringerer Menge; er stört dann praktisch nicht (zentrifugieren), die Empfindlichkeit ist dann 2 *μg*.

Kieselsäure gibt eine gelbe Lösung einer komplexen Silikomolybdänsäure, deren Farbe die Empfindlichkeit der Phosphatreaktion nicht beeinflusst. Grössere Mengen Kieselsäure geben bisweilen eine weisse Fällung, die ebensowenig stört wie das $BaMoO_4$; der Phosphatniederschlag bildet gleichfalls beim Zentrifugieren eine gelbe Schicht auf der Kieselsäure.

Wiederholung der oben erwähnten Kontrollversuche, jedesmal mit 1 mg des Kations in Anwesenheit von 1 mg Kieselsäure, ergab dieselben Resultate wie ohne Kieselsäure. Nur das Tl(I) und Cs^+ zeigen einen Unterschied; in Anwesenheit von Tl(I) schlägt gelbes Thallosilikomolybdat nieder. Neben Thallium wirkt die Kieselsäure also störend. Zur Aufhebung dieser Störung genügt die Entfernung des Thalliums durch Fällung mit HCl.

Der durch Cs^+ verursachte Niederschlag ist in Anwesenheit von SiO_2 gelblich und beeinträchtigt also den Phosphatnachweis. Gegebenenfalls wäre die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure zu entfernen, weil das Zufügen von Weinsäure in diesem Falle nicht genügt.

Die Anionen von Borsäure, Br^-, BrO_3^-, CNS^-, Cl^-, ClO_3^-, CrO_4^{-2}, I^-, IO_3^-, NO_3^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, MnO_4^-, CN^-, $CH_3CO_2^-$, HCO_2^- und $C_2O_4^{-2}$ beeinflussen die Empfindlichkeit der Phosphatreaktion nicht. Es ist zu bemerken, dass I^- eine Grünfärbung der Lösung verursacht, diese stört ebensowenig wie die Permanganatfarbe. Die bisweilen angegebene Beeinflussung der Empfindlichkeit durch grössere Mengen Cl^- (z.B. CHARLOT[3]) haben wir bei der von uns gewählten Ausführung der Reaktion nicht bestätigen können; mit 11 mg Cl^- im Tropfen fanden wir noch dieselbe Empfindlichkeit.

F^- in ungefähr 100 facher Menge verhindert die Reaktion, geringe Mengen F^- stören nicht; 1 Tropfen $BeCl_2$ (15 %ig) hebt die Störung auf.

$S_2O_3^{-2}$ reduziert Mo (VI) und ergibt einen schwarzblauen Niederschlag; wenn die Lösung kein WO_4^{-2} enthält, kann es zuvor in saurer Lösung zerstört werden.

Für S^{-2} gilt dasselbe wie für $S_2O_3^{-2}$.

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ und $[Fe(CN)_6]^{-3}$ verursachen rotbraune Niederschläge.

Über die Störungen durch VO_3^-, WO_4^{-2}, AsO_4^{-3}, AsO_3^{-3}, SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}, TeO_3^{-2} und TeO_4^{-2} siehe oben.

Die Störungen durch F^-, $S_2O_3^{-2}$, S^{-2}, $[Fe(CN)_6]^{-4}$, $[Fe(CN)_6]^{-3}$, VO_3^-, WO_4^{-2}, SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}, TeO_3^{-2}, AsO_3^{-3}, AsO_4^{-3} und SbO_4^{-3} können durch Umsetzung des Phosphats in Strontiumphosphat in folgender Weise beseitigt werden: 2 Tropfen der zu prüfenden Lösung werden mit 1 Tropfen NaOH (2*N*) und ungefähr 2 mg $SrCO_3$ im Mikrozentrifugenröhrchen während einer Minute gekocht; nach dem Zentrifugieren wird die Salzmasse mit einigen Tropfen Wasser gewaschen und in 1 Tropfen Essigsäure (4*N*) gelöst. In diesem Tropfen kann das PO_4^{-3} mit der normalen Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Zwar bildet sich bei grosser

Literatur S. 244.

Konzentration von F^- auch ein wenig SrF_2, das sich in der Essigsäure löst, dessen Menge ist aber gering und die Nachweisbarkeitsgrenze wird nur bis 2 µg gesteigert. Wenn die Probelösung SeO_4^{-2} enthalten hat, bildet sich mit dem Molybdatreagens langsam eine weisse Fällung, die aber die Beobachtung des gelben Phosphormolybdatniederschlages nach dem Zentrifugieren nicht beeinträchtigt. Für TeO_4^{-2} gilt dasselbe. Kaliumtellurit stört nach der Behandlung mit Strontiumcarbonat nicht mehr. SO_4^{-2} und $C_2O_4^{-2}$, die unlösliche Strontiumsalze bilden, verhindern die Umsetzung des Phosphats in Strontiumphosphat nicht.

Zusammenfassend können wir bemerken, dass der Nachweis des Phosphats mit Molybdänreagens einer grösseren Zahl von Störungen unterliegt als gewöhnlich angegeben wird. Einige dieser Störungen betreffen aber nur den Nachweis kleinerer Phosphatmengen.

PHOSPHAT IN DER ANALYSE DER KATIONEN

Wenn das Phosphat im Gange der Kationenanalyse ohne Gruppentrennung nachgewiesen werden soll, ergeben sich die zu treffenden Massnahmen ohne Weiteres aus Obenstehendem: H_2S (As(V und III), Pt (IV), Sb (V), Se (IV und VI), Te (IV)); Aufkochen der sauren Lösung (V(V)); Weinsäure (W(VI)), Silikofluorid bei gewöhnlicher (Zr) oder bei Siedetemperatur (Ti).

Wenn nach der üblichen Gruppentrennung mit HCl, H_2S usw. gearbeitet wird, muss Folgendes beachtet werden. W(VI) wird wohl am besten vor Anfang der Analyse durch Ansäuren mit Salpetersäure niedergeschlagen. Kleinere Mengen Phosphorsäure können dann dem Nachweis im Gange der Kationenanalyse entgehen, sie werden aber in der Anionenanalyse nach Behandlung der Lösung mit Strontiumcarbonat gefunden.

Ob Mo(VI) das Phosphat schon zu Anfang der Analyse (saure Lösung!) als unlösliches Phosphomolybdat zurückhalten kann, wird von dem Mengenverhältnis Mo : P und von den weiteren Bestandteilen der Substanz (NH_4^+, K^+ Rb^+, Cs^+) abhängen.

Beim Arbeiten nach der Gruppentrennung mit HCl, H_2S usw. muss das Phosphat nach der Fällung der H_2S-Gruppe nachgewiesen werden. Es brauchen dann nur noch die Störungen durch Ti und Zr berücksichtigt zu werden (Silikofluorid). Mit Rücksicht auf die sehr geringe Löslichkeit der Ti- und Zr- Phosphate erhebt sich aber die Frage, ob das Phosphat noch nachweisbar ist nachdem bei der Fällung der H_2S-Gruppe die Lösung ziemlich schwach sauer gewesen ist. Zur Prüfung haben wir je 6 ml von zwei Lösungen mit 3 µg Phosphat und respektive 0.2 mg Ti und 1 mg Zr im Tropfen nach der Vorschrift der Gruppentrennung behandelt, also die salzsaure Lösung zuerst bis 2*N*, dann bis 1/3 *N* verdünnt, in beiden Verdünnungen eben zum Sieden erhitzt, H_2S durch die Lösung geleitet und letztere nach Abkühlung zentrifugiert; Ti und Zr waren dann grossenteils niedergeschlagen. Unter Verwendung von Silikofluorid wurde das Phosphat in der

Literatur S. 244.

Lösung zurückgefunden. Es ist einleuchtend, dass sich aus der Intensität der Reaktion keine Folgerung bezüglich der *Menge* Phosphat ziehen lässt, weil ein Teil desselben als Ti- oder Zr-Phosphat in der schwach salzsauren Lösung gefällt sein kann. Einige weitere derartige Versuche ergaben dasselbe Resultat: wenn die Lösung nicht neutralisiert wurde, sondern sauer gehalten wurde, eliminierten die Titan- und Zirkonniederschläge das Phosphat nicht völlig und war letzteres immer noch deutlich nachweisbar. Es sei noch bemerkt, dass das sehr feine, gelartige Titanhydroxyd sich besser durch Filtrieren als durch Zentrifugieren entfernen lässt; Reste des Hydroxyds erschweren den Phosphatnachweis einigermassen (siehe oben).

Es erhebt sich noch die Frage, ob die Enfernung des Phosphats in der Kationenanalyse mit Zirkonylchlorid nach CURTMAN[4] vollständig ist. OBERHAUSER[5] beobachtete eine teilweise Lösung des Phosphats in Anwesenheit von überschüssigem $Zr(OH)_4$ beim Kochen in Salzsäure, auch wenn diese sehr verdünnt ist, und gerade diese Behandlung gehört zu der erwähnten Methode. Weil wir nun das Phosphat in Anwesenheit von Zirkon unter Anwendung von Silikofluorid sicher nachweisen können, haben wir einige Kontrollversuche angestellt. In 5 ml einer Lösung, die 20 mg PO_4 enthielt, wurde nach der Vorschrift von VAN NIEUWENBURG[6] das Phosphat als Zirkonsalz gefällt; entsprechend dieser Vorschrift wurde nach dem Kochen in schwach ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure angesäuert und wiederum einige Minuten gekocht. Im Filtrat war die Reaktion nach Zugeben von Silikofluorid (siehe oben, Zr) in vier Versuchen negativ, in einem gerade nicht deutlich positiv und in einem gerade positiv (1 Tropfen Lösung, geschätzt 2 μg PO_4).

Also hat sich auch mit der verbesserten Ausführung des Phosphatnachweises kein wichtiger Fehler in der CURTMANschen Methode gezeigt.

PHOSPHAT IN DER ANIONENANALYSE

Ein alkalischer Auszug könnte neben den „normalen" Anionen auch solche enthalten, die aus amphoteren Hydroxyden gebildet worden sind. Aus Obenstehendem geht ohne Weiteres hervor, in welcher Weise die gegebenenfalls dadurch hervorgerufenen Störungen aufzuheben sind. Dasselbe gilt für den Fall, dass die Lösung Tl(I) oder die kolloidalen Hydroxyde von Ti oder Zr enthalten kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Nachweis des Phosphats mit ammonnitrathaltigem salpetersaurem Molybdänreagens im Mikrozentrifugenröhrchen ist für allgemeine Zwecke empfindlich genug ($1 : 5 \cdot 10^4$) und kann in Anwesenheit von Kieselsäure ausgeführt werden.

Die Reaktion unterliegt mehreren Störungen, von denen sich einige nur bei geringen Mengen Phosphat, einige andere dagegen auch bei grösseren Mengen Phosphat geltend machen. Mittel zur Aufhebung der Störungen werden angegeben. Auch werden einige Massnahmen zum verlässlichen Nachweis des Phosphats in der systematischen qualitativen Analyse der Kationen und Anionen angezeicht.

Literatur S. 244.

SUMMARY

The detection of phosphate ion in nitric acid solution by means of ammonium molybdate reagent containing ammonium nitrate is sensitive enough (1 : $5 \cdot 10^4$) for general purposes and it may be conducted in the presence of silicic acid.

The reaction is subject to interference by several agents. In some cases the interference occurs if only slight amounts of phosphate are present; in others it occurs even in the presence of greater amounts. Methods for the elimination of the interferences are indicated. Measures are also described to test reliably for phosphate ions in the systematic qualitative analysis of cations and anions.

RÉSUMÉ

La recherche de l'ion phosphorique par précipitation du phosphomolybdate d'ammonium, en milieu acide nitrique, en présence de nitrate d'ammonium est suffisamment sensible (1 : $5 \cdot 10^4$) dans les cas généraux et elle peut être faite en présence d'acide silicique.

Certains éléments peuvent gêner la réaction. Les auteurs indiquent des modes opératoires permettant d'éviter ces perturbations et d'effectuer la réaction dans l'analyse qualitative systématique des cations et des anions.

LITERATUR

[1] F. Feigl, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3 Aufl., Leipzig 1938, S. 334.

[2] Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, Basel 1945, S. 241.

[3] G. Charlot, D. Bezier und R. Gauguin, *Analyse qualitative rapide des cations*, Paris 1950, S. 16.
P. E. Wenger, R. Duckert und Yvonne Rusconi, *Traité de chimie analytique qualitative minérale*, Genf 1946, S. 347.

[4] L. J. Curtman, C. Margulies und W. Plechner, *Chem. News*, 129 (1924) 299, 315.

[5] F. Oberhauser, Ber., 60 (1927) 36.

[6] C. J. van Nieuwenburg, *Kwalitatieve chemische Analyse*, 2 Aufl., Amsterdam 1947, S. 163.

Eingegangen den 4. November 1950

VERWERTUNG DER HALOGENCYANIDBILDUNG IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE *

III. ÜBER DIE JODOMETRISCHE BESTIMMUNG DER HYPOBROMITE NEBEN HYPOCHLORITEN

von

E. SCHULEK UND P. ENDRŐI

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

In Zusammenhang mit dem Ausarbeiten des jodometrischen Bromidbestimmungsverfahrens über Bromcyan[1] musste auch die Frage geklärt werden, wie die Hypohalogenite mit dem Cyanidion reagieren, denn es ist ja wohl bekannt, dass Cyanide in alkalischem Medium durch Oxydation mittels Jod bzw. Brom zu Cyanaten bestimmt werden können[2]. Wie die diesbezüglichen Versuche uns lehrten, verläuft die erwähnte Oxydation in zwei Phasen. In der ersten Phase reagieren die Cyanide mit den in der alkalischen Lösung gebildeten Hypohalogeniten unter Bildung von Halogencyaniden, welche dann durch Hydrolyse zu Cyanaten und Halogeniden zersetzt werden. Der ganze Vorgang kann durch die folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden. :

$$XO^- + CN^- + H_2O = XCN + 2\,OH^- \quad (1)$$

$$XCN + H_2O = X^- + CNO^- + 2H^+ \quad (2)$$

(wo X Chlor, Brom oder Jod bedeutet)

Nach unseren neuen, sowie nach älteren Versuchen von SCHULEK[1] und MOLNAR ist die erste Reaktion eine momentane, die zweite dagegen eine Zeitreaktion, deren Geschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. Bedenkt man nun, dass das Brom in dem im Sinne der Gleichung (1) in alkalischer Lösung gebildeten BrCN, einen positiven Charakter, das Chlor in dem ClCN dagegen einen negativen Charakter besitzt, welcher Umstand mit den Bezeichnungen $Br^{+\delta}$-CN bzw. $Cl^{-\delta}$-CN ausgedrückt werden kann, so besteht die Möglichkeit, dass Hypobromite neben Hypochloriten jodometrisch bestimmt werden, wenn man den Verlauf der Reaktion (2) zu verhindern im Stande ist. Wie sich $Br^{+\delta}$-CN bzw. $Cl^{-\delta}$-CN in jodidhaltiger saurer Lösung verhalten, ist uns ja wohlbekannt[1].

Die Lösung des Problems Hypochlorite neben Hypobromiten zu bestimmen wurde von FARKAS und LEWIN[4] erbracht, die ihr Verfahren auch zur Bromidbestimmung über Hypobromit (Oxydation des Bromids mittels Hypochlorits in bekanntem Überschuss) ausgebaut haben. Im Laufe der diesbezüglichen Untersuchungen wurden auch die Entstehungsbedingungen der Bromate aus Hypobromiten durch Einwirkung von Hypochlorit von FARKAS und LEWIN[4] festgestellt. Die Frage, ob Hypojodite und Hypobromite bzw. Hypochlorite nebeneinander existenzfähig sind, soll vorläufig hintangehalten bleiben.

---

* Die ersten zwei Mitteilungen sind unter dem Titel: *Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromidion* (*Anal. Chim. Acta* 2 (1948) 74) bzw. *Über die Existenz und Theorie der elektromeren Formen des Chlorcyans. Ein Beitrag zur Theorie der jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan.* (*Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 137) in dieser Zeitschrift erschienen.

Literatur S. 251.

In unseren orientierenden Vorversuchen haben wir zuerst die OH-Abhängigkeit der Hydrolyse des Bromcyans einer kritischen Nachprüfung unterzogen. Aus dem nach der Vorschrift von SCHULEK und MOLNÁR[5] hergestellten reinen Bromcyan haben wir eine etwa 0.01 *N* wässrige Lösung bereitet, deren genau gemessene Anteile teils mit reinem Wasser, teils mit etwa 0.01 *N*-er Natronlauge, dann mit 5%-iger KCN-Lösung versetzt nach verschiedenen Wartezeiten auf ihren BrCN-Gehalt jodometrisch untersucht wurden. Zu diesem Behufe säuerten wir die etwa 45 ml betragende Untersuchungslösung nach Hinzufügen von etwa 0.5 g KJ mit 5 ml 10%-iger Salzsäure an, und titrierten das ausgeschiedene Jod nach 20 Minuten mit 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung in Gegenwart von einigen Tropfen Stärkelösung[1]. Die in der Tabelle I zusammengestellten Resultate zeigen, dass schon eine relativ kleine Menge 5%-ige KCN-Lösung nach 20 Minuten Einwirkungsdauer durch Hydrolyse einen etwa 30%-igen Rückgang des BrCN-Titers verursacht (Versuchs-No. 8.)*. In einer Lösung vom pH-Wert etwa 12 beträgt der Titerrückgang nach einigen Sekunden etwa 17 %. (Versuchs-No. 5). Nach

TABELLE I

No. des Versuches	Einwaage an BrCN mg	Wasser ml	0.01 *N* NaOH ml	5%-ige KCN-Lös. ml	Wartezeit Minuten	10%-ige HCl ml	Verbraucht wurde 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$ Lösung ml	BrCN gefunden mg
1.	2.55	40	—	—	—	5	4.82	2.55
2.	2.55	40	—	—	—	5	4.82	2.55
3.	2.55	—	40	1	—	5	3.87	2.05
4.	2.55	—	40	1	20	5	—	—
5.	2.55	—	40	—	—	5	4.02	2.13
6.	2.55	—	40	—	20	5	—	—
7.	2.55	40	—	1	—	5	4.79	2.54
8.	2.55	40	—	1	20	5	3.42	1.81

---

* Aus diesen Versuchen wird es verständlich, welche Bedeutung der Verwendung der Borsäure bei der jodometrischen Bromidbestimmung über BrCN zukommt, besonders wenn man mit 0.1 *N* Lösungen arbeitet. Vgl. E. SCHULEK UND MITARBEITER, *Hidrologiai Közlöny*, 29 (1949) 334-342. (Ungarisch)

20 Minuten erleidet das Bromcyan in Lösungen vom selben pH-Wert eine vollständige Hydrolyse. (Versuchs-No. 6). Es wurde ferner auch die Frage nochmals untersucht, ob die Bildung des Bromcyans in Gegenwart von verschiedener Menge NaOH aus Hypobromit und Cyanidion eine momentane Reaktion ist, oder nicht?

Da die Versuche bei 15° C ausgeführt wurden, und die Gefahr der Bromidbildung als nicht gänzlich ausgeschlossen betrachtet werden musste, bereiteten wir die Hypobromitlösung frisch zu einem jeden Versuch aus Bromwasser von genau bekannter Stärke mit Hilfe der von **Schulek** konstruierten Abmessvorrichtung[3]. Schlanke, mit Glasstöpsel verschliessbare Glaszylinder von etwa 20 cm Länge, mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 cm und einem Inhalt von etwa 70 ml, wurden mit genau 10 ml Wasser beschickt und mit einem genau gemessenen Anteil des Bromwassers genau bekannter Stärke unterschichtet. Nun versetzten wir das Reaktionsgemenge mit einer bestimmten Menge Lauge, schüttelten durch und gaben die angegebene Menge 5%-ige KCN-Lösung, und nach abermaligem Umschütteln sofort eine bestimmte Menge 5%-ige Phenollösung zu, um das eventuell noch nicht umgesetzte Hypobromit zu binden. Nun säuerten wir das Reaktionsgemenge — nach Hinzugabe von etwa 1 g KJ — mit Salzsaüre an und titrierten nach 20 Minuten das ausgeschiedene Jod in Gegenwart von Stärkelösung mit Thiosulfat. In den Kontrollversuchen wurde keine Phenollösung verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt. Wie aus den Versuchsdaten ersichtlich, sinkt der ursprüngliche Titer des Bromwassers auch wenn dieser über Bromcyan ohne Wartezeit und ohne Phenolzugabe bestimmt wird. Diese Abnahme ist von der anwesenden Alkalimenge unabhängig, Wahrscheinlich deshalb, weil die Reaktionsdauer zu kurz ist! Wurde nun Phenol verwendet, so war eine bestimmte Alkaliabhängigkeit des Titerrückganges zu konstatieren. In diesem Fall war die Reaktionsdauer genug lang um einen Unterschied feststellen zu können. Diese Beobachtung konnte auf zweierlei Weise gedeutet werden: Die Geschwindigkeit der Bromcyanbildung nimmt mit steigender Alkalikonzentration ab, oder die Hydrolyse des Brocyans nimmt mit steigender Alkalikonzentration zu. Die erste Annahme musste auf Grund der Überlegung fallen gelassen werden, dass ein bestimmter Rückgang das Titers auch ohne Anwendung von Phenol zu beobachten war, obwohl BrCN und Hypobromit bezüglich ihres Jodausscheidungsvermögens äquivalent sind. Es musste nun eine Methode gesucht werden, bei welcher die Bildung der Cyanhalogenide ohne vorehrige Zerstörung der Hypohalogenite noch gesichert bleibt und wo das gebildete Bromcyan keiner bemerkbaren Hydrolyse unterliegt. — Nach unseren diesbezüglichen Versuchen erwies sich, dass Hypohalogenite in Lösungen von pH = 5 eine Zeitlang haltbar sind und dass in solchen Lösungen die Cyanide noch unter Bildung von Halogencyaniden ($Br^{+\delta}$-CN bzw. $Cl^{-\delta}$-CN) mit den Hypohalogeniten reagieren. Als geeignete Puffersubstanz hat sich KH_2PO_4 und zwar in 5%-iger Lösung erwiesen.

Literatur S. 251.

TABELLE II

Nr. des Versuches	Bromwasser in 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt ml	0.01 *N* NaOH ml	Überschuss an Lauge in %-en	5%-ige KCN-Lösung ml	5%-ige Phenol-Lösung ml	10%-ige HCl ml	Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Δ ml
1.	4.40	4.40	—	1	—	5	4.30	
2.	4.40	4.40	—	1	3	5	4.20	0.10
3.	4.40	4.62	5	1	—	5	4.30	
4.	4.40	4.62	5	1	3	5	4.20	0.10
5.	4.40	4.84	10	1	—	5	4.30	
6.	4.40	4.84	10	1	3	5	4.15	0.15
7.	4.40	6.60	50	1	—	5	4.30	
8.	4.40	6.60	50	1	3	3	4.13	0.17
9.	4.40	8.80	100	1	—	5	4.30	
10.	4.40	8.80	100	1	3	5	4.12	0.18

Gesamtvolum der Lösung etwa 45 ml

Die Vorversuche wurden folgendermassen ausgeführt: Ein Gemisch bestehend aus 5 ml Bromwasser (7.60 ml 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$ entsprechend), 40 ml Wasser und 5 ml *N* NaOH (hergestellt nach dem vorher beschriebenen Verfahren[8]) wurde gleich nach dem Durchschütteln in einem 300-er Erlenmeyer-Kolben, welcher 100 ml Wasser, 1 ml 5%-iger KCN-Lösung und wechselnde Menge 5%-ige KH_2PO_4-Lösung enthielt, gegossen, dann sofort mit 10 ml 10%-iger Salzsäure und mit 1-1.5 g KJ versetzt. Nach 20 Minuten wurde das freigelegte Jod, wie üblich titriert. Aus den Versuchsergebnissen (Tabelle III) geht es hervor, dass man am zweckmässigsten mit einer solchen Pufferlösung arbeitet, welche aus 15-20 ml 5%-iger KH_2PO_4-Lösung, 1 ml 5%-iger KCN-Lösung und 100 ml Wasser hergestellt wurde. Die zu bestimmende Hypobromitlösung entspricht etwa 7-10 ml 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung und enthält 5-6 ml *N* NaOH in etwa 40 ml Lösung.

Nachdem wir uns in ganz analogen Versuchen von dem gleichen Verhalten der Hypochlorite überzeugt hatten, erschien es uns aussichtsvoll Hypobromite neben Hypochloriten jodometrisch zu bestimmen, da das gebildete Cl-$^{\delta}$-CN kein jodausscheidendes Vermögen besitzt. Nach dem oben Gesagten beschrieben wir nun das von uns empfohlene jodometrische Verfahren in jener Ausführungsform,

Literatur S. 251.

welche sich in unseren diesbezüglichen Arbeiten am besten bewährt hatte. Wir wollen betonen, dass unsere Modellversuche mit frisch bereiteten Hypobromit — bzw. Hypochloritlösungen allein ausgeführt wurden. Zu diesem Zweck bedienten wir uns der schon eingangs erwähnten SCHULEK'schen Abmessvorrichtung. Die Hypochloritlösung (20 ml Wasser mit wechselnder Menge Chlorwasser unterschichtet, mit 6 ml N Lauge durchgeschüttelt und mit Wasser auf 40 ml ergänzt) wurde zur Hypobromitlösung (ähnlich wie Hypochlorit bereitet) gegossen und durchgeschüttelt. In diese Lösung wurde nun das Hypobromit bestimmt.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Nötige Reagenzien

5%-ige KH_2PO_4-Lösung
5%-ige KCN-Lösung (frisch bereitet)
10%-ige Salzsäure
KJ, fest, analysenrein
0.01 bzw. 0.1 N $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit 1 % *iso*Butyl-alkohol konserviert)
1%-ige Stärkelösung (mit 0.1%-Salicylsäure konserviert).

Die zu untersuchende, genau gewogene Lösung — etwa 0.5-15 mg Hypobromitbrom entsprechend, wird in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren, Erlenmeyer-Kolben von 300 ml Inhalt, welcher im vorhinein, von der anwesenden Alkalimenge abhängig, mit 100 bzw. 170 ml Wasser, 15-25 ml 5%-iger KH_2PO_4- und 1 ml 5%-iger KCN-Lösung beschickt wurde, gegossen und zweimal mit je 5 ml Wasser nachgespült. Das Reaktionsgemenge wurde schnell durchgeschüttelt, der Glasstöpsel gelockert, damit sich die Flüssigkeit auch neben dem Glasstöpsel erneuert, gleich darauf mit 25-30 ml 10%-iger Salzsäure angesäuert

TABELLE III

Hypobromit-Lösung in 0.01 N $Na_2S_2O_3$ ausgedrückt ml	Zusammensetzung der Pufferlösung			Verbraucht 0.01 N $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
	5%-ige KH_2PO_4- ml	Wasser ml	5%-ige KCN-Lösung ml	
7.60	25	100	1	7.60
7.60	20	100	1	7.60
7.60	15	100	1	7.62
7.60	10	100	1	6.80

Literatur S. 251.

und mit 2 g KJ versetzt. Nach 30 Minuten wird das ausgeschiedene Jod mit 0.01 bzw. 0.1 N $Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Als Endanzeiger bedient man sich 1-2 ml Stärkelösung. — 1 ml 0.01 N $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.3996 mg Hypobromitbrom, oder 0.4796 mg BrO^-; -1 ml 0.1 N $Na_2S_2O_3$ entspricht 3.996 mg Hypobromitbrom oder 4.796 mg BrO^-.

Die Resultate der Modellversuche sind in den Tabellen IV und V zusammengestellt. Diese beweisen die gute Brauchbarkeit der Methode.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass das cyanidhaltige Puffergemisch den pH-Wert 5 besass; nach Hinzufügen des zu bestimmenden Reaktionsgemisches, das allerdings nicht mehr als eine 6-8 ml N NaOH entsprechende Menge Lauge enthalten darf, erhöhte sich dieser Wert auf pH 8.5-9, wenn das Volum des Puffergemisches 100 ml betrug (im Falle, dass die zu bestimmende Hypobromitbrommenge weniger als 1.5 mg betrug) und erreichte nur den Wert pH = 7-7.5, wenn das Volum des Puffergemisches 170 ml war. Die pH-Messungen wurden mit MERCK's Universal-Indikatorpapieren durchgeführt.

Wünscht man auch die Hypochlorite zu bestimmen, so benuzt man das FARKAS-LEWIN'sche Verfahren oder man bestimmt die Summe der Hypobromite und Hypochlorite, dann die Hypobromite nach der in Vorschlag gebrachten Methode und berechnet den Hypochloritgehalt aus der Differenz der beiden Bestimmungen. Es soll endlich nicht vergessen werden, das mit der Hypobromitbestimmung eigentlich auch ein Bromidbestimmungsverfahren angegeben ist, wenn man die Bromide nach FARKAS und LEWIN mittels Hypochlorite bei pH = 6 zu Hypobromit oxydiert.

TABELLE IV

Hypobromit-Lösung	Hypochlorit-Lösung	BrO^-/ClO^- Verhältnis	Verbraucht 0.01 N $Na_2S_2O_3$-Lösung ml		BrO^- mg		Δ %
in 0.01 N $Na_2S_2O_3$ Lösung ausgedrückt ml			Einzeln	Im Mittelwert	Berechnet	Gefunden	
4.05	4.05	1:1	4.06 4.06	4.06	1.942	1.947	+ 0.3
4.05	8.10	1:2	4.05 4.04	4.05	1.942	1.942	0
1.62	8.10	1:5	1.64 1.64	1.64	0.7769	0.7865	+ 1.0
4.05	2.02	2:1	4.05 4.06	4.06	1.942	1.947	+ 0.3
4.05	0.81	5:1	4.03 4.05	4.04	1.942	1.938	— 0.3

Literatur S. 251.

TABELLE V

Hypobromit-Lösung	Hypochlorit-Lösung	BrO^-/ClO^- Verhältnis	Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml		BrO^- mg		Δ %
in 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$ Lösung ausgedrückt ml			Einzeln	Im Mittelwert	Berechnet	Gefunden	
1.53	6.10	1:4	1.53 1.52	1.53	7.338	7.338	0
3.05	6.10	1:2	3.05 3.03	3.04	14.628	14.579	—0.3
3.05	3.05	1:1	3.05 3.05	3.05	14.628	14.628	0
3.05	1.53	2:1	3.04 3.05	3.05	14.628	14.628	0
3.05	0.77	4:1	3.04 3.03	3.04	14.628	14.579	—0.3

ZUSAMMENFASSUNG

Giesst man die gemeinsame alkalische Lösung der Hypobromite und Hypochlorite in eine cyanidhaltige Pufferlösung von entsprechendem pH-Wert, so entsteht $Br^{+\delta}$-CN und $Cl^{-\delta}$-CN. Nach entsprechendem Ansäuern kann das dem Hypobromitgehalt äquivalente $Br^{+\delta}$-CN jodometrisch ermittelt werden. Die Bildung sowie die hydrolytische Spaltung der Halogencyanide wird kritisch besprochen.

SUMMARY

The proposed method is based upon the fact that when poured into a buffer solution of corresponding pH-value and containing cyanides, hypobromites and hypochlorites form $Br^{+\delta}$-CN and$Cl^{-\delta}$-CN. Cyanogen bromide can thus be determined iodometrically in the presence of cyanogen chloride. The formation and the hydrolysis of cyanogen halides are critically discussed.

RÉSUMÉ

La méthode proposée est basée sur le fait que les hypobromites et hypochlorites peuvent former avec le cyanure les composés suivants $Br^{+\delta}$-CN et $Cl^{-\delta}$-CN, à un pH déterminé. On peut doser iodométriquement $Br^{+\delta}$-CN en présence de $Cl^{-\delta}$CN. La formation et l'hydrolyse de ces halogénocyanures sont discutées.

LITERATUR

[1] E. Schulek, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 79.
[2] E. Rupp, *Arch. Pharm.*, 243 (1905) 458.
[3] E. Schulek und E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 137.
[4] L. Farkas und M. Lewin, *Anal. Chemi.*, 19 (1947) 662, 663.
[5] E. Schulek und L. G. Molnár, *Magyar Kémikusok Lapja*, 4 (1949) 35.

Eingegangen den 28. September 1950

VERWERTUNG DER HALOGENCYANIDBILDUNG IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE *

IV. ÜBER DEN REAKTIONSMECHANISMUS DER JODIDOXYDATION MITTELS HYPOHALOGENITE. EIN BEITRAG ZUR JODOMETRISCHEN JODIDBESTIMMUNG

von

E. SCHULEK UND P. ENDRÖI

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

Den gebräuchichsten jodometrischen Jodidbestimmungsverfahren liegt wohlbekannt das WINKLER'sche[1] Prinzip zugrunde, nach welchem das Jodid zu Jodat oxydiert, und das Jodat nach Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels auf jodometrischem Weg ermittelt wird. Als Oxydationsmittel bedient man sich gewöhnlich frisch gesättigtes Chlorwassers in schwach salzsaurer Lösung (etwa $p_H = 2$), dessen Überschuss nach WINKLER's Vorschrift durch Auskochen entfernt wird. Sind Bromide vorhanden, so muss man soviel Chlorwasser dem Reaktionsgemisch hinzufügen, dass Chlorbrom entsteht, welches von der strohgelben Farbe der Lösung sich erkennen lässt. Ist die Lösung zu sauer, so können infolge Umkehrung der Reaktion — besonders in Gegenwart von Bromiden — Jodverluste entstehen. Ist das Wasserstoffexponent zu hoch, so bekommt man infolge Hypochlorit — bzw. Chloratbildung, — in Anwesenheit von Bromiden infolge Bromatbildung — oft Überwerte.

Es wurde gezeigt[2], dass freies Chlor sowohl in sauerer als auch in alkalischer Lösung durch Hinzufügen von KCN in $Cl^{-\delta}$-CN sich umwandeln lässt, das kein jodidoxydierendes Vermögen mehr besitzt. Bedenkt man nun weiter, dass die Halogencyanide in alkalischer Lösung leicht hydrolysiert werden[3], so erschien es uns aussichtsvoll eine Methode auszuarbeiten, wo das lästige Auskochen des Chlors durch Binden desselben auf chemischem Weg sich ersetzen lässt. Solche Bestrebungen sind nicht neu. Der eine von uns (E. S.) hat bereits Methoden[4] angegeben, wo die oxydation des Jodids teils mit Chlor und Brom, teils mit Hypobromit ausgeführt, und der Überschuss an Oxydationsmittel — wenn nötig nach entsprechender Vorbehandlung — mit Phenol entfernt wurde.

---

* III: siehe *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 245.

Literatur S. 259.

Unsere neuen Versuche richteten sich zuerst auf die Frage, wie und unter welchen Verhältnissen die Jodide durch Chlor sich oxydieren lassen.

Zuerst wurden Oxydationsversuche mit Hypochlorit ausgeführt. In diesen Versuchen haben wir den Hypochloritüberschuss, als Chlorcyan ($Cl^{-\delta}$-CN) gebunden. Die immer dieselbe Menge — etwa 1 mg Jod — enthaltende Jodidlösung wurde in Gegenwart von wechselnden Mengen (0.01—5 g KBr) Kaliumbromid in einem Gesamtvolum von 30 ml, mit 20 ml *N* Natronlauge und 3 ml frisch gesättigtem Chlorwasser versetzt. Nach 3 Minuten Wartezeit fügten wir der Lösung 70 ml Wasser und 1 ml 5%-ige KCN-Lösung zu um den Hypochloritüberschuss zu entfernen. Nach 10 Minuten und nach Hinzugabe von 1 g KJ und 10 ml 10%-iger Salzsäure wurde endlich das ausgeschiedene Jod, wie üblich, mit 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Als ganz merkwürdiges Resultat stellte sich heraus, dass in den bromidfreien Versuchen unter denselben Versuchsbedingungen nur 15.7%, in Gegenwart von 0.01 g KBr etwa 16 %, in Gegenwart von 1 g KBr etwa 88 %, endlich in Gegenwart von 5 g KBr 96 % des ursprünglich vorhandenen Jods wiedergefunden werden konnte. Die leere, d.h. jodidfreie Versuchsreihe zeigte keine nennenswerte Jodausscheidung. Damit war bewiesen, dass der merkwürdige Thiosulfatverbrauch nicht etwa' von dem gebildeten BrCN, oder Bromat herrührt. Dieselben Versuche, aber antstatt von KBr mit NaCl, wiesen zwar ebenfalls eine von NaCl-Konzentration abhängige Zunahme des Thiosulfatverbrauches auf, doch war diese Zunahme bloss ein Viertel der vom aequivalenten KBr verursachten. Waren die Versuche in verdünnteren, oder weniger Lauge enthaltenden, allerdings bromidhaltigen Lösungen ausgeführt, so war sogar eine grössere Jodausscheidung zu beobachten, als dies zu erwarten war. Die Ursache der letzteren Beobachtung fanden wir in dem sich gebildeten BrCN. Haben wir nämlich die alkalischen Lösungen nach der KCN-Zugabe eine zeitlang stehen gelassen, so erhielten wir richtige Werte, da das BrCN durch Hydrolyse in Bromidion und Cyanation sich umsetzte. Das BrCN konnte nur aus dem intermediär entstandenen Hypobromit sich bilden.

Um uns über die Menge des sich gebildeten Hypobromits orientieren zu können, haben wir die in den Leerversuchen intermediär sich gebildeten Hypobromitmengen bestimmt, was im Besitze des von uns in Vorschlag gebrachten und in der vorangehenden Abhandlung[3], mitgeteilten Verfahren keine Schwierigkeit bedeutete. (Die mit dem Chlorwasser versetzte Versuchsflüssigkeit wurde in die cyanidhaltige Pufferlösung gegossen, dann das Hypobromit (über BrCN) jodometrisch ermittelt.) Nach den Angaben der Tabelle I erwies sich der durch das sich gebildete Hypobromit verursachte Thiosulfatverbrauch als alkali- bzw. nach den Resultaten der Tabelle II als bromidkonzentrationsabhängig. Die Menge des sich gebildeten Hypobromits nimmt mit dem Sinken des Alkaligehaltes bzw. mit der Zunahme der Bromidkonzentration zu.

In neuen Versuchen wurde endlich die Jodatbildung als von der Bromidkonzentration abhängige, aber doch zu einem Gleichgewicht führende Zeitreaktion

Literatur S. 259.

TABELLE I

Die untersuchte Lösung enthielt:				Reaktionsdauer min	Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
KBr g	*N* NaOH ml	Wasser ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml		
1	5	25	5	15	2.85
1	10	20	5	15	2.35
1	15	15	5	15	0.96
1	20	10	5	15	0.48

TABELLE II

Die untersuchte Lösung enthielt:				Reaktionsdauer min	Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
KBr g	*N* NaOH ml	Wasser ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml		
0.01	20	10	5	2	0.20
0.10	20	10	5	2	0.32
1.00	20	10	5	2	2.68
5.00	20	10	5	2	5.70

TABELLE III

Die untersuchte Lösung enthielt:						Dauer der Oxydation min	Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
1/60 *M* KJ-Lösung ml	KBr g	*N* NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml	5%-ige KCN-Lösung ml	Wasser ml		
2.02	0.01	20	5	2	70	2	0.40
2.02	0.10	20	5	2	70	2	0.47
2.02	1.00	20	5	2	70	2	1.58
2.02	5.00	20	5	2	70	2	2.01

TABELLE IV

Die untersuchte Lösung enthielt:						Dauer der Oxydation min	Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
1/60 *M* KJ-Lösung ml	KBr g	*N* NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml	5%-ige KCN Lösung ml	Wasser ml		
2.02	0.5	20	5	2	70	1	0.71
2.02	0.5	20	5	2	70	2	1.09
2.02	0.5	20	5	2	70	5	1.30
2.02	0.5	20	5	2	70	10	1.40
2.02	0.5	20	5	2	70	15	1.40

Literatur S. 259.

erkannt (Tabelle III und IV). Vergleicht man nun die Resultate aller Tabellen (I—IV) so scheint die Jodatbildung von der in „statu nascendi"[4] befindlichen Hypobromitkonzentration abhängig zu sein. Die Hypobromitbildung aus Bromid und überschüssigem Hypochlorit läuft nach FARKAS und LEWIN[5] in mässig alkalischer Lösung (pH = 9-10) in einigen Minuten, in stark alkalischer Lösung (pH = 12-14) dagegen nur in einigen Stunden ab. Arbeitet man in wenig alkalischer Lösung so besteht nach FARKAS und LEWIN allerdings die Gefahr der Chlorat- bzw. Bromatbildung.

Es wird nun wohl am Platze sein alle die erwähnten und beobachteten Reaktionen in Gleichungen ausgedrückt zusammenzustellen, damit sie leichter überblickt werden können.

Fügt man zu einer neutralen oder saueren, bromidhaltigen Lösung Chlorwasser im Überschuss zu, so entsteht nach der Gleichung

$$Br^- + Cl_2 = BrCl + Cl^- \quad \ldots\ldots (1)$$

Bromchlor, das in alkalischer Lösung nach der Gleichung

$$BrCl + 2\,OH^- = BrO^- + Cl^- + H_2O \quad \ldots\ldots (2)^*$$

in Hypobromit und Chlorid übergeht.

Wird das Chlorwasser zu einer alkalischen bromidhaltigen Lösung zugefügt so entsteht zuerst in einer zu Gleichgewicht führenden Reaktion

$$Cl_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O \quad \ldots\ldots (3)$$

Hypochlorit, dessen Menge im Sinne des Massenwirkungsgesetzes durch reichliche Mengen Chloride (und Bromide) in die Richtung des unteren Pfeiles zurückgedrängt werden kann. Dies hat nach den Gleichungen (1) und (2) Hypobromitbildung zur Folge. Das Hypobromit oxydiert nun das Jodid nach der Gleichung

$$J^- + 3BrO^- = JO_3^- + 3\,Br^- \quad \ldots\ldots (4)$$

zu Jodat. Die Entfernung der überschüssigen Hypohalogenite geschieht mittels KCN-Lösung:

$$ClO^- + CN^- + H_2O = ClCN + 2OH^- \quad \ldots\ldots (5)$$
$$BrO^- + CN^- + H_2O = BrCN + 2OH^- \quad \ldots\ldots (6)$$

Die Halogencyanide unterliegen in alkalischer Lösung einer Hydrolyse:

$$ClCN + 2OH^- = Cl^- + CNO^- + H_2O \quad \ldots\ldots (7)$$
$$BrCN + 2OH^- = Br^- + CNO^- + H_2O \quad \ldots\ldots (8)$$

---

* Über die Eindeutigkeit dieser Reaktion wird später berichtet.

Literatur S. 259.

Nun kann endlich das Jodat, wie üblich jodometrisch ermittelt werden.

Auf alle diese Tatsachen kann natürlich ein jodometrisches Verfahren aufgebaut werden, das in jener Ausführungsform angegeben wird, wie es in unseren Versuchen am besten sich bewährt hat.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Reagenzien:

Chlorwasser, frisch gesättigt
5%-ige KCN-Lösung, frisch bereitet
10%-ige HCl
N Natronlauge
KBr fest, analysenrein
KJ fest, analysenrein
0.01 bzw. 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit 1% *iso*Butyl-alkohol konserviert)
1%-ige Stärkelösung (mit 0.1 % Salizylsäure konserviert)

Die genau gemessene Untersuchungslösung — etwa 0.2—20 mg Jodid entsprechend — welche beliebige Menge Chloride und Bromide enthalten darf, wird in einem 200-er Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel vom Bromidgehalt abhängig mit 10-20 ml *N* Natronlauge versetzt und auf etwa 30 ml ergänzt. Ist der KBr-Gehalt der Lösung zu klein, so löst man noch etwa 0.5 g KBr in dem Reaktionsgemisch auf, um die Bildung der nötigen Menge Hypobromit zu sichern. Die zugefügte Menge Natronlauge genügt um das Entstehen der Bromate und Chlorate zu verhindern. Man fügt 5-10 ml Chlorwasser zur Lösung und lässt nach tüchtigem Durchschütteln 20 Minuten stehen. Nach dieser Wartezeit fügt man 2 ml 5%-ige KCN-Lösung und nach Umschütteln etwa 20 ml *N* Natronlauge zu und stellt den Kolben auf 10 Minuten zur Seite. Während dieser Zeit wird das Reaktionsgemenge mehrmals durchgeschüttelt. Auch der Kolbenstöpsel wird mehrmals gelockert, damit die Flüssigkeit auch in der Schliffe sich erneuert. In der auf etwa 100 ml verdünnten Lösung wird etwa 1 g KJ gelöst. Nach Ansäuern mit etwa 15 ml 10%-iger Salzsäure wird das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator, wie üblich mit 0.1 bzw. 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. — 1 ml 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung = 2.115 mg J_2; bzw. 1 ml 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.2115 mg J_2.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sind in den Tabellen V—VIII zusammengestellt. Das Verfahren ist auch in Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten, sogar auch in Gegenwart von Ca und Mg brauchbar. In dem letzten Fall soll allerdings nach der KCN-Zugabe etwas mehr Natronlauge hinzugefügt werden, damit die Hydrolyse der Halogencyanide gesichert bleibt. Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass die Oxydation des Jodids in Gegenwart von Bromiden in Anlehnung an die WINKLER'sche Methode auch in schwach saurer Lösung durch Chlorwasser, durchgeführt werden kann, wenn die Bromidmenge in KBr

Literatur S. 259.

TABELLE V

Die untersuchte Lösung enthielt in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$ Lösung ml	J^- gefunden mg	Δ % der Einwage
KJ in mg J^- ausgedrückt	KBr g	Wasser ml	*N* NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser. ml	Wasser ml	10%-ige HCl ml			
2.115	0.5	20	10	5	70	8	1.00 1.01	2.125	+ 0.5
4.273	0.5	18	10	5	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
10.51	0.5	15	10	10	70	8	4.95 4.97	10.49	— 0.2
21.09	0.5	10	10	10	70	8	9.97 9.95	21.07	— 0.1

TABELLE VI

Die untersuchte Lösung enthielt in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$ Lösung ml	J^- gefunden mg	Δ % der Einwage
KJ in mg J^- ausgedrückt	KBr g	Wasser ml	*N* NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml	Wasser ml	10%-ige HCl ml			
4.273	0.5	20	10	5	70	8	2.02 2.02	4.273	0
4.273	1.0	20	10	5	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
4.273	2.0	20	10	5	70	8	2.02 2.02	4.273	0
4.273	5.0	20	10	5	70	8	2.02 2.03	4.283	+0.2

berechnet nicht über 50 mg beträgt. Die schwach saure (pH = 2), etwa 50 ml betragende Untersuchungslösung wird mit so vielem, frisch gesättigten Chlorwasser versetzt, dass die Lösung strohgelb erscheint. Nach etwa 5 Minuten giesst man 1/5 Teil des verwendeten Chlorwassers, 5%-ige KCN-Lösung zu der Flüssigkeit und macht das Reaktionsgemenge durch Hinzufügen von 20 ml *N* NaOH alkalisch. Nach 15 Minuten ergänzt man die Lösung auf etwa 100 ml und säuert mit 10-15 ml 10%-iger Salzsäure an. Nach Hinzugabe von etwa 0.5 g KJ wird

Literatur S. 259.

TABELLE VII

Die untersuchte Lösung enthielt:					Verbraucht 0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	J^- gefunden mg	Δ % der Einwage
KJ in mg J^- ausgedrückt	Fremdsalze	*N* NaOH nach Hinzugabe von KCN ml	Wasser ml	10%-ige HCl ml			
4.273	1 g K_2SO_4	—	70	8	2.02 2.02	4.273	± 0
4.273	1 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	—	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
4.273	0.5 g Mg acetat	20	70	14	2.02 2.02	4.273	± 0
4.273	1.0 g Mg acetat	20	70	14	2.03 2.03	4.294	+ 0.5

TABELLE VIII

Die untersuchte Lösung enthielt in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$ Lösung ml	J^- gefunden mg	Δ % der Einwage
KJ in mg J^- ausgedrückt	KBr g	Wasser ml	*N* NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwasser ml	Wasser ml	10%-ige HCl ml			
0.2115	0.5	20	10	3	70	8	1.00 1.01	0.2126	+ 0.5
0.4273	0.5	18	10	4	70	8	2.02 2.02	0.4273	0
1.051	0.5	15	10	4	70	8	4.96 4.96	1.049	— 0.2
2.109	0.5	10	10	5	70	8	9.97 9.95	2.107	— 0.1

das ausgeschiedene Jod, von dessen Menge abhängig mit 0.1 oder 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung wie üblich gemessen. Die Methode liefert ausgezeichnete Werte und hat den Vorteil, dass es hier von der Umkehrung der Reaktion nichts zu befürchten ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach Oxydieren der Jodide mittels Hypohalogenite (BrO^- bzw. ClO^-) zu Jodaten, wird das Reaktionsgemisch mit KCN versetzt, dann alkalisch gemacht um das BrCN hydrolytisch zu spalten. Das aus dem Jodat nach Jodidzugabe und nach Ansäuern ausgeschiedene Jod wird gemessen. Der Reaktionsmechanismus der Hypobromitbildung als Grundlage einer Bromidbestimmung wird kritisch besprochen.

Literatur S. 259.

SUMMARY

Iodides can be oxidised to iodates by hypobromite or hypochlorite. KCN in excess removes the excess of oxidising agents. The cyanogen halides thus formed disappear by hydrolysis in strong alkaline medium. The mechanism of hypobromites formation as a basis of a method for determination of bromides is critically discussed.

RÉSUMÉ

Les iodures peuvent être oxydés en iodates au moyen d'hypobromite ou d'hypochlorite. L'excès d'oxydant peut être détruit par KCN en excès. Le cyanohalogénure formé est décomposé par hydrolyse en milieu fortement alcalin. Le mécanisme de formation des hypobromites pour le dosage des bromures est discuté.

LITERATUR

[1] L. W. Winkler, *Z. anal. Chem.*, 39 (1900) 85.
[2] E. Schulek, *Anal. Chim. Acta*, erscheint demnächst.
[3] E. Schulek, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 137.
[4] E. Schulek, *Z. anal. Chem.*, 66 (1925) 161.
[5] L. Farkas und M. Lewin, *Anal. Chemi.*, 19 (1947) 665.

Eingegangen den 28. September 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

I. STOICHIOMETRY OF THE REACTION

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry. The University, Birmingham (England)

Mercurous nitrate was first advanced as a reagent for the direct titration of ferric iron by **Bradbury and Edwards**[1]. It has a marked advantage over the other two reagents (stannous chloride and titanous chloride), which have been used for the same purpose, in that the reagent is stable. It does not reduce the ferric ion unless thiocyanate ion is present in excess; hence the reduction only takes place when complex ferric thiocyanate is formed. The presence of thiocyanate has a further advantage in providing an indication of the end-point of the reaction, which is taken as the disappearance of the blood-red colour. The mercurous nitrate is dissolved in 0.8*N* nitric acid.

Bradbury and Edwards made only a very limited examination of the reagent. The stoichiometry of the reaction was checked by standardising the ferric solution by the iodometric method of **Mohr**, and the mercurous nitrate by both the calomel method, and by a new method involving titration with standard iodine. When the solution of ferric iron was then titrated with mercurous nitrate, good agreement with the expected values was found. However, the titrations were only carried out at one level and under very restricted conditions, 10 ml of an approximately 0.1*M* ferric alum solution being titrated with approximately 0.1*M* mercurous nitrate. Before the method could be adopted for general purposes, it would be necessary to know whether or not the reaction is stoichiometric over a much wider range of concentrations. **Bradbury and Edwards** noted that sulphuric and nitric acids had no marked interference on the titration, but hydrochloric acid in excess of 0.1*M* caused high titration values. This is the only reference made to interference by other ions apart from divalent manganese, which is without effect.

There is little further information in the later literature. **Belcher and Spooner**[2] used the method for the indirect determination of pyritic sulphur in coal, but first separated the iron, together with other trivalent metals, by precipitation. 0.02*M* solutions of mercurous nitrate were used, but were evaluated against a standard solution of iron, and no check on the stoichiometry at this level was made. They observed, however, that the titration could be done in open conical flasks, and the stoppered bottles used by **BRADBURY AND EDWARDS** were unnecessary.

The only two further references we could find dealing with the use of this reagent, provided no further information regarding the stoichiometry of the reaction and interfering substances, but concerned themselves solely with the determination of iron in pharmaceutical syrups[3] and coal ash[4].

PUGH[5] later recommended the use of mercurous perchlorate. He used volumes containing ferric alum more in accordance with those usually employed in titrimetric analysis, *i.e.*, 100-200 ml. **PUGH** claimed that the reaction was not stoichiometric at the dilutions he used, and it was necessary to standardise empirically. He confirmed that moderate amounts of sulphuric acid and nitric acid had no effect, but hydrochloric acid much above 0.1*M* in concentration yielded high results. **PUGH** stated that the effect of high acidity could be eliminated by partial neutralization. This might be so in the case of sulphuric and nitric acids, but is hardly credible in the case of hydrochloric acid since it would seem to be the chloride ion which interfered. Obviously chloride ion cannot be eliminated by merely neutralising hydrochloric acid. **PUGH** also recommended heating to 60°-70° C near the end-point, otherwise several minutes had to be allowed between drop additions. No systematic examination of interfering ions was made.

It seemed to us that a detailed systematic examination of the stoichiometry of this reaction, and of possible interferences was long overdue. Moreover, it seemed likely that by a very simple modification to the procedure, mercurous nitrate might be used for the determination of many other ions besides iron. Any substance which is capable of oxidising ferrous iron at room temperature might be titrated, by adding to it thiocyanate in excess and a small quantity of a solution containing ferrous iron. The ferrous ion would be oxidised to yield the blood red ferric thiocyanate, but on titration with mercurous nitrate would be reduced back to the ferrous state. Further oxidation would then take place and the process would be repeated until all the oxidising agent was consumed. The amount of mercurous nitrate consumed should be equivalent to the amount of oxidising agent originally present.

In the present paper a detailed study of the stoichiometry of the reaction has been made. Later papers will deal with the determination of ions other than ferric iron.

Titration of varying amounts of ferric iron with mercurous nitrate dissolved in 5 per cent nitric acid

Amounts of ferric iron ranging from about 3 to 300 mg were titrated with solutions of mercurous nitrate of appropriate strength. As distinct from the procedure of **BRADBURY AND EDWARDS** the ferric iron solution was titrated in a volume of 100 ml instead of 10 ml. With 0.2*M* mercurous nitrate solutions the results were not in accordance with those required, but when more thiocyanate was added (30 ml) the reaction was stoichiometric. At all other dilutions the results indicated that the reaction was stoichiometric under the conditions used. The results of these titrations are summarised in Tables I-V. About 500 titrations were carried out altogether.

TITRATIONS WITH AN ACID SOLUTION OF MERCUROUS NITRATE

TABLE I

ml of 0.2M Fe^{+3} solution	ml of 0.2M Hg^{+} solution
25.00	25.02
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.02
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.02
10.00	10.00
5.00	5.02

TABLE II

ml of 0.1M Fe^{+3} solution	ml of 0.1M Hg^{+} solution
25.00	25.00
25.00	24.98
20.00	20.04
20.00	20.00
16.00	15 98
15 00	15.00
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	5.02

TABLE III

ml of 0.05M Fe^{+3} solution	ml of 0.05M Hg^{+} solution
25.00	24.98
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	15.02
15.00	15.00
10.00	9.96
10.00	10.00
5.00	5.02

TABLE IV

ml of 0.02M Fe^{+3} solution	ml of 0.02M Hg^{+} solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	19.98
20.00	20.00
15.00	15.00
15.00	1.500
10.00	9.98
10.00	10.02
5.00	5.00

TABLE V

ml of 0.01M Fe^{+3} solution	ml of 0.01M Hg^{+} solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	14.98
15.00	14.98
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	4.98

TITRATIONS WITH MERCUROUS PERCHLORATE

TABLE VI

ml of 0.2*M* Fe^{+3} solution	ml of 0.2*M* Hg^{+} solution
25.00	25.02
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	19.96
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.02
10.00	9.98
5.00	5.00

TABLE VII

ml of 0.1*M* Fe^{+3} solution	ml of 0.1*M* Hg^{+} solution
30.00	30.02
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.02
15.00	15.00
10.00	9.96
10.00	10.02
5.00	5.02

TABLE VIII

ml of 0.05*M* Fe^{+3} solution	ml of 0.05*M* Hg^{+} solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.04
20.00	20.00
15.00	14.98
15.00	15.00
10.00	10.02
10.00	10.00
5.00	4.98

TABLE IX

ml of 0.02*M* Fe^{+3} solution	ml of 0.02*M* Hg^{+} solution
25.00	24.98
25.00	25.02
20.00	20.00
20.00	20.00
150.0	15.00
15.00	15.00
10.00	9.98
10.00	10.00
5.00	5.02

TABLE X

ml of 0.01*M* Fe^{+3} solution	ml of 0.01*M* Hg^{+} solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	19.98
20.00	20.00
15.00	15.02
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	4.98

An interesting phenomenon was observed during the course of this work. It was found that when the titrated solution was left in stoppered flasks, the blood-red colour re-appeared much more rapidly than when left in open flasks. After 5 hours the solution contained in a stoppered flask exploded, and brown nitrous fumes were visible. The residual solution became colourless after standing open to the air for 2 min. It was found that all trace of thiocyanate ion had disappeared. Presumably on prolonged standing nitrous acid is formed, since the reaction occurs when the nitric acid has been freed from nitrogen oxides by bubbling air through the solution, and in any case there would be insufficient to react with the whole of the excessive amount of thiocyanate present. Nitrosyl thiocyanate, which is also blood-red in colour, is then produced. When the solution is allowed to stand in an open flask, the reaction takes place more slowly because most of the nitrogen oxides escape.

Titration of varying amounts of ferric iron with mercurous perchlorate

Varying amounts of ferric iron were also titrated using mercurous perchlorate. As with mercurous nitrate it was necessary to increase the thiocyanate concentration to obtain correct values when a 0.2*M* reagent was used. At all other dilutions the reaction was found to be stoichiometric. Pugh's recommendation that the solutions be heated to 60° to 80° C near the end-point was examined, but it was found that overheating, or heating too soon caused serious errors. It was found preferable to allow 15 sec between each addition over the last few drops. The results are summarised in Tables VI-X. About 400 titrations were carried out altogether.

Titration of varying amounts of ferric iron with mercurous nitrate dissolved in water

One advantage of mercurous perchlorate is that chlorides and bromides may be titrated with the same reagent[6]. Mercurous nitrate may be used similarly,[7,8] but only when considerably less acid is present than in the Bradbury and Edwards reagent. Mercurous nitrate solutions of varying concentrations were prepared according to von Zombory's method, and 3-300 mg amounts of ferric iron were titrated. It was not found possible to prepare a solution of mercurous nitrate more concentrated than 0.150*M* under these conditions.

The reactions with this reagent were found to be stoichiometric over the range of concentrations examined. Some of the results are included in Tables XI-XV. More than 300 titrations were carried out.

In all later investigations attention was confined to the Bradbury-Edwards reagent. Mercurous perchlorate is more troublesome to prepare; and although von Zombory's reagent may be used for the titration of halides it is less satisfactory than silver nitrate. Moreover, it may be desirable when large amounts of iron are to be determined, to use a more concentrated reagent than it is possible to obtain using von Zombory's method of preparation.

TITRATIONS WITH VON ZOMBORY'S MERCUROUS NITRATE REAGENT

TABLE XI

ml of 0.15M Fe^{+3} solution	ml of 0.15 M Hg^+ solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.02
20.00	20.00
15.00	15.00
15.00	14.98
10.00	10.04
10.00	10.00
5.00	4.98

TABLE XII

ml of 0.1M Fe^{+3} solution	ml of 0.1M Hg^+ solution
25.00	25.02
25.00	25.00
20.00	19.88
20.08	20.00
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	9.98
5.00	5.00

TABLE XIII

ml of 0.05M Fe^{+3} solution	ml of 0.05 M Hg^+ solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.02
15.00	15.00
15.00	14.98
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	5.02

TABLE XIV

ml of 0.02M Fe^{+3} solution	ml of 0.02M Hg^+ solution
25.00	25.02
25.00	25.02
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	15.00
15.00	14.98
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	5.00

TABLE XV

ml of 0.01M Fe^{+3} solution	ml of 0.01M Hg^+ solution
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	15.02
15.00	15.00
10.00	10.02
10.00	10.00
5.00	5.00

EXPERIMENTAL

Solutions required

Mercurous nitrate was prepared by weighing slightly more than the theoretical amount, and dissolving in 0.8N nitric acid. The solution was found to be stable indefinitely. Mercurous perchlorate and VON ZOMBORY's mercurous nitrate reagent were prepared according to the instructions in the original papers. The solutions were standardised by the calomel method, and corrections applied for the solubility[9]. The iodimetric method of BRADBURY AND EDWARDS was also tried, but the results were variable.

The iron solutions were prepared by dissolving the appropriate amounts of ferric alum in 0.2*N* nitric acid. They were standardised by the gravimetric method.

Ammonium thiocyanate solution was prepared by dissolving 40 g in water and diluting to 100 ml.

Procedure

A suitable quantity of ferric alum solution was transferred to a conical flask, and a volume of 40 per cent ammonium thiocyanate solution added, depending on the amount of iron present. (10 ml is sufficient for amounts of iron up to 100 mg. For larger amounts more thiocyanate should be added, so that a further 10 ml is present for each extra 100 mg of iron. Excess of thiocyanate has no interfering effect.) The solution was then diluted with 0.8*N* nitric acid so that the volume at the end of the titration was approximately 100 ml. The solution was titrated immediately with standard mercurous nitrate until the blood-red colour faded to orange. The titration was then continued drop-wise, shaking well and allowing 15 sec between each drop until the last trace of orange colour disappeared. The rate of titration was not found to be critical until the orange colour appeared, but high results were obtained when the titration was done too quickly after this stage had been reached. Too rapid addition in the neighbourhood of the end-point is usually marked by a cloudiness of the solution, This cloudiness is due to unconsumed mercurous ions forming the difficultly soluble thiocyanate.

ACKNOWLEDGEMENT

One of us (T.S.W.) thanks Monsanto Chemicals Ltd., for a grant in aid of the investigation described in this and in subsequent papers.

SUMMARY

A study has been made of the stoichiometry of the reaction between an acid solution of mercurous nitrate and ferric iron in the presence of excess of thiocyanate ions. Amounts of iron between 3.0-300 mg were determined using solutions of mercurous nitrate of different concentrations. Under the conditions employed the reaction was found to be stoichiometric over this range. Mercurous perchlorate and an aqueous solution of mercurous nitrate were also examined. Their reactions were also found to be stoichiometric. There is little to choose between these reagents, but the acid solution of mercurous nitrate was considered to be the most convenient.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont effectué une étude stoechiométrique de la réaction entre une solution acide de nitrate mercureux et de fer (III), en présence d'un excès d'ions thiocyaniques. Des quantités de fer de 3 à 300 mg ont été dosées en utilisant une solution de nitrate mercureux à diverses concentrations. Dans ces conditions, la réaction est stoechiométrique. Le perchlorate mercureux et une solution aqueuse de nitrate mercureux ont été également étudiés. Leurs réactions sont aussi stoechiométriques. Ces réactifs peuvent convenir, mais la solution acide de nitrate mercureux est la plus avantageuse.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Stöchiometrie der Reaktion zwischen einer sauren Lösung von Mercuronitrat und dreiwertigem Eisen in Gegenwart eines Überschusses an Thiocyanationen

wurde untersucht. Eisenmengen von 3-300 mg wurden mit Hilfe von Mercuronitratlösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion stöchiometrisch. Mercuroperchlorat und eine wässrige Lösung von Mercuronitrat wurden ebenfalls untersucht. Diese Reagentien reagieren ebenfalls stöchiometrisch mit dreiwertigem Eisen und können ebenfalls verwendet werden, doch ist die saure Mercuronitratlösung am geeignetsten.

REFERENCES

[1] F. R. Bradbury and E. G. Edwards, *J. Soc. Chem. Ind.*, 59 (1940) 96 T.
[2] R. Belcher and Spooner, *Fuel*, 20 (1941) 172.
[3] F. R. Bradbury, K. C. Chattergee and E. G. Edwards, *Quart. J. Pharmacol.*, 13 (1940) 297.
[4] Fuel Research Survey Paper. No. 50. D.S.I.R. p. 3.
[5] W. Pugh, *J. Chem. Soc.*, (1945) 588.
[6] W. Pugh, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1824.
[7] R. Burstein, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 168 (1928) 325.
[8] L. von Zombory, *Ibid.*, 184 (1929) 237.
[9] W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, London, 1929, p. 175.

Received October 13th, 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

II. THE INTERFERENCE OF THE MORE COMMON CATIONS AND ANIONS IN THE DETERMINATION OF IRON

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

The only information hitherto available regarding the interference of other ions in the titration of ferric iron with mercurous nitrate is that divalent manganese has no effect, and hydrochloric acid in concentrations above 0.1*N* causes high results[1]. PUGH[2], using mercurous perchlorate as the titrant, noted that sulphuric and nitric acids above 5 ml per 100-200 ml caused high results. The present paper describes our studies of the effect of increasing the acidity and of many of the more common ions on the reaction.

When the concentration of nitric acid rose much above 2.5*N*, the colour of ferric thiocyanate returned very rapidly after the titration was completed. At an acidity of 2*N* in nitric acid a period of 15 min. was required. The speed of the colour return increased with increasing acidity, until a point was reached where an end-point could not be obtained. Presumably at these high acidities the ferrous iron was rapidly re-oxidised by the nitric acid. The maximum acidity permissible was found to be 2.5*N*. Hydrochloric acid interfered at lower concentrations, but the maximum permissible amount (0.8*N*) was much higher than that reported by BRADBURY AND EDWARDS and by PUGH. As will be seen later, this is probably because more thiocyanate is used in our standard procedure. PUGH states that the interference can be eliminated by partial neutralisation, but it is obviously the chloride ion and not the hydrogen ion which causes the interference, and it is difficult to see what effect neutralisation can achieve. When partial neutralisation was tried we were unable to note any diminution in the interference. Similarly when sodium chloride was added in place of hydrochloric acid, the interference was of the same order as when equivalent amounts of hydrochloric acid were present. It was thought that the interference of chloride might be overcome by dissolving mercuric oxide in the acid solution to bind chloride ion as the feebly ionised mercuric chloride, but no such effect was noted. It was found, however, that the interference was eliminated by increasing the amount of thiocyanate present. For example, when the acidity was 2*N* in hydrochloric acid, double the usual amount of thiocyanate prevented the interference.

References p. 271.

The interference of cations

Silver gave a white precipitate of the thiocyanate when present in moderate amounts, and at the end-point the precipitate had a violet colour. However, when sufficient thiocyanate was added to dissolve the precipitate, the titration was unaffected. Lead gave a white precipitate of the insoluble thiocyanate which was not soluble in excess of thiocyanate. There was also a small amount of lead sulphate formed by interaction with the ferric ammonium sulphate, but the end-point was quite distinct in the turbid solution. Zinc gave a white precipitate of zinc mercuric thiocyanate during the course of the titration, but it did not interfere with the end-point.

TABLE I

INTERFERING EFFECT OF CATIONS IN TITRATION WITH MERCUROUS NITRATE

Cation	Effect	Cation	Effect
Silver	None	Cadmium	None
Mercury (II)	None	Aluminium	None
Tin (IV)	None	Chromium (III)	None
Iron (II)	None	Nickel	None
Manganese (II)	None	Beryllium	None
Zinc	None	Zirconium	None
Calcium	None	Bismuth	Interferes above 50 mg
Barium	None	Cobalt	Interferes above 200 mg
Strontium	None	Copper	Interferes at all concns.
Titanium (IV)	None	Thallium (II)	,, ,, ,, ,,
Thorium	None	Titanium (III)	,, ,, ,, ,,
Uranium (VI)	None	Tin (II)	,, ,, ,, ,,
Lead	None	Cerium (IV)	,, ,, ,, ,,

Copper caused high results. At first this was thought to be due to its catalysing the re-oxidation of ferrous iron, but it was noted that the increase in titre was always proportional to the amount of copper present. This effect has since been studied more fully, and will form the subject matter of a further communication. As would be expected, tin (II) interfered by reducing the ferric iron present, and cerium (IV) by oxidising the ferrous iron. Bismuth interfered owing to the formation of a fairly intense yellow colour with thiocyanate. Thallium (II) gave a dense black precipitate at the end-point which interfered seriously. Cobalt in moderate amounts gave the insoluble blue thiocyanate which masked the end-points. Small amounts did not interfere.

The effect of the more common cations on the titration is summarised in Table I.

The interference of anions

Orthophosphate slowed down the reaction, but did not interfere. Bromate and iodate reacted violently with thiocyanate. Bromine and iodine were liberated from bromides and iodides, and fluoride bleached the colour of the ferric thiocyanate complex. Pyrophosphate and oxalate behaved similarly. As would be expected sulphite and thiosulphate reacted with the ferric iron. Molybdate interfered because of the formation of the characteristic blood-red colour with thiocyanate which masked the end-point of the titration. Nitrite, even in very small amounts interfered, because of the formation of nitrosyl thiocyanate. The effect of various anions is summarised in Table II.

TABLE II

INTERFERING EFFECT OF ANIONS IN TITRATIONS WITH MERCUROUS NITRATE

Anion	Effect	Anion	Effect
Tungstate	None	Bromate	Interferes at all concns.
Arsenate	None	Thiosulphate	,, ,, ,, ,,
Arsenite	None	Iodate	,, ,, ,, ,,
Perchlorate	None	Nitrite	,, ,, ,, ,,
Borate	None	Sulphite	,, ,, ,, ,,
Orthophosphate	None	Selenate	,, ,, ,, ,,
Citrate	None	Permanganate	,, ,, ,, ,,
Formate	None	Vanadate	,, ,, ,, ,,
Phthalate	None	Chlorate	,, ,, ,, ,,
Benzoate	None	Periodate	,, ,, ,, ,,
Molybdate	Interferes at all concns.	Bromide	Interferes above 200 mg
Selenite	Interferes at all concns.	Iodide	,, ,, 200 ,,
Dichromate	Interferes at all concns.	Fluoride	Interferes, but effect can be overcome up to 500mg
Ferricyanide	Interferes at all concns.	Oxalate	Interferes, but effect can be overcome up to 500mg
Ferrocyanide	Interferes at all concns.	Pyrophosphate	Interferes, but effect can be overcome up to 500mg
Persulphate	Interferes at all concns.		

Attempts were made without success to overcome the interference of copper by adding tartrate, citrate, acetate, orthophosphate, glycine and thiourea. Fluoride interference could not be masked by the addition of thorium or aluminium ions. However, it was found that up to 500 mg could be tolerated by raising the acidity of the solution with nitric acid. Care must be taken not to exceed an acidity of $2.5M$. The effect of pyrophosphate and oxalate was overcome in

References p. 271.

the same way. In all these cases the end-point was much more sluggish than in the normal procedure. Fluoride was used in an attempt to overcome the interference of vanadate and molybdate, but no masking effect could be observed. Nitrite interference was readily overcome by treating the solution with a slight excess of sulphamic acid, warming and then cooling before the titration.

EXPERIMENTAL

Mercurous nitrate and ammonium thiocyanate were prepared as described in the previous paper in this series.[3]

The interference of the various cations and anions was examined by adding amounts of the appropriate salt so that 500 mg of the particular ion being examined were present. If no interference was noted, further amounts were not investigated since in practice it would be unlikely for larger amounts to be present. When interference was found, amounts of the ion ranging from 0.1 mg upwards were added until significant interference occurred. In these tests the interferences were only checked for titres ranging between 5 and 25 ml of 0.1*M* mercurous nitrate. A fair estimation of the interferences at other concentrations should however be possible from these results.

SUMMARY

The interfering effect of most of the more common cations and anions on the titration of ferric iron with mercurous nitrate has been examined. As would be expected, ions capable of oxidising ferrous iron interfere. Certain other cations and anions interfere, but in several cases this effect can be eliminated. Copper and thallium must be completely absent, and ions which give coloured products with thiocyanate ions, *e.g.*, molybdenum.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'effet de la plupart des cations et anions courants sur la titration des ions ferriques, par le nitrate de mercure (I). Il est évident que tous les ions pouvant oxyder le fer (II) gênent. D'autres cations et anions peuvent gêner, mais il est souvent possible d'éviter leur action perturbatrice. Le cuivre et le thallium doivent être absents, de même que les ions donnant des colorations avec l'ion thiocyanique, par exemple le molybdène.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der meisten gewöhnlichen Kationen und Anionen auf die Titration des dreiwertigen Eisens mit Mercuronitrat wurde untersucht. Wie zu erwarten war, stören alle diejenigen Ionen, die zweiwertiges Eisen zu oxydieren vermögen. Gewisse andere Kationen und Anionen können auch stören, doch kann diese Wirkung in vielen Fällen ausgeschaltet werden. Kupfer und Thallium dürfen nicht anwesend sein, ebenso wie Ionen, die mit Thiocyanat gefärbte Reaktionsprodukte geben, wie z.B. Molybdän.

REFERENCES

[1] F. R. BRADBURY AND E. G. EDWARDS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 59 (1940) 96T.
[2] W. PUGH, *J. Chem. Soc.*, (1945) 588.
[3] R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. chim. Acta*, 5 (1951) 260.

Received October 13th, 1950

ÜBER DIE GENAUIGKEIT DER SCHWEFELBESTIMMUNGSMETHODE NACH ZIMMERMANN

von

WOLFGANG KIRSTEN UND CARSTEN CARSTENS

Medicinsk-Kemiska Institutionen, Universitetet, Uppsala (Schweden)

Die Schwefelbestimmungsmethode nach W. ZIMMERMANN[1, 2] wird allgemein als eine genaue und zuverlässige Schwefelbestimmungsmethode bezeichnet. Die Methode wurde deshalb bei uns vor einigen Jahren aufgenommen. Die Analysen wurden zunächst unter genauer Einhaltung der von Zimmermann gegebenen Vorschriften ausgeführt. Als Testsubstanz wurde Toluolsulfochlorid gewählt, dessen Schwefelgehalt 16.8 % beträgt. Während die ersten Analysen viel zu tiefe Werte gaben — zwischen 12.5 und 16.3 % — gelang es nach einiger Übung der Aufschlussmethode die Streuung der erhaltenen Analysenresultate zwischen 15.5 und 16.5 % einzugrenzen. Da auch dieses Ergebnis nicht zufriedenstellend war, variierten wir die Arbeitsmethode in verschiedener Weise. Wir führten den Aufschluss sehr schnell aus, dann sehr langsam, wir variierten die Höhe der Aufschlusstemperatur, liessen das meiste Kalium auf die Substanz destillieren ehe wir sie erwärmten. Es wurde mit sehr viel Kalium und sehr wenig Kalium versucht, ohne dass die Resultate besser wurden. Wenn der Aufschluss sehr schnell oder mit sehr wenig Kalium durchgeführt wurde, lagen die Resultate noch bedeutend unter der genannten Streugrenze. Wenn das Reaktionsröhrchen mit viel Kalium lange Zeit heftig erhitzt wurde, wurde sehr viel Kieselsäure aus dem Glas herausgelöst. Das beim Zersetzen mit Salzsäure erhaltene Gel verstopfte dann oft den unteren Teil des Reaktionsrohres, so dass Schwefelwasserstoff darin zurückblieb. Wahrscheinlich trat auch der von BUSSMAN[3] neulich beschriebene Fehler auf, dass Kaliummethylat in diesem Teil zurückblieb. Wir halfen diesen Fehlern ab, indem wir (Vergl. Fig. 1) die Salzsäure- und Wasserstoffzuleitungsrohre zu einer Kapillare zusammenlaufen liessen und diese dann mit dem Stück Latexschlauch *D* und dem unten schräg abgeschliffenen Glasrohr *C* verlängerten. Wenn man dann das Destillationskölbchen der Figur entsprechend an dem Apparat befestigte, so wurde beim Einströmenlassen von Salzsäure und Wasserstoff der gesamte Inhalt des Reaktionsröhrchens *A* aus demselben heraus gespült. *B* = Spitze des Reaktionsröhrchens. Diese Anordnung gab jedoch nur eine

Literatur S. 276.

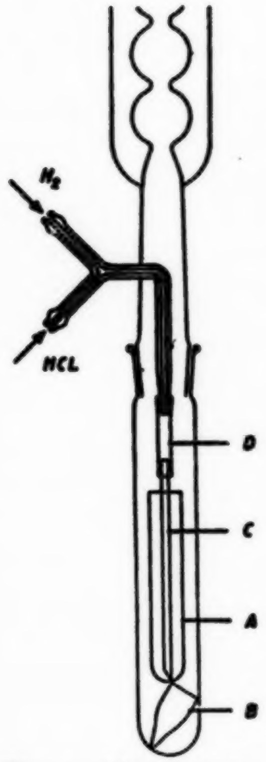


Fig. 1. Abgeänderter **Zimmermann**apparat.
A = Reaktionsröhrchen,
B = abgeschnittene Spitze des Reaktionsröhrchens,
C = Glasröhrchen, unten schräg abgeschliffen,
D = Latexschlauch.

unwesentliche Verbesserung der Resultate. Inzwischen veröffentlichte **Zimmermann** eine Änderung der Methode[4]. Wir versuchten nun diese. Die Resultate lagen jetzt im Durchschnitt nicht mehr zu tief, doch die Streuung war noch dieselbe wie bei der alten Methode. Bei Toluolsulfochlorid erhielten wir Schwefelwerte zwischen 16.0 und 17.5 % und bei Schwefelharnstoff Werte zwischen 40 und 44 % für berechnete 42.1 %. Wir beschlossen nun die Methode genauer zu prüfen.

Um zunächst alle Komplikationen, die beim Aufschluss eintreten können, auszuschliessen, stellten wir eine haltbare Schwefelwasserstofflösung her (vergl. Fig. 2). Ein Stickstoffstrom wurde durch die Titantrichlorid enthaltende Schraubenwaschflasche *E* geleitet, darauf durch die Waschflasche *F* mit Natronlauge in den destilliertes Wasser enthaltenden Kolben *G*. Nachdem der Gasstrom eine Weile gegangen war, wurde das Wasser im Kolben *G* aufgekocht und bei ständig laufendem Gasstrom wieder erkalten gelassen. Ein Kristall analysenreines Natriumsulfid wurde nun mit destilliertem Wasser kurz abgespült und sofort durch die Öffnung *H* in den Kolben geworfen, wo er sich schnell löste. Durch den ununterbrochenen Stickstoffstrom konnte keine Luft in den Kolben *G* eindringen, und es gelang uns auf diese Weise, die Natriumsulfidlösung acht Tage lang praktisch unverändert zu halten. Um den Einfluss von Fehlern, die beim Pipettieren durch

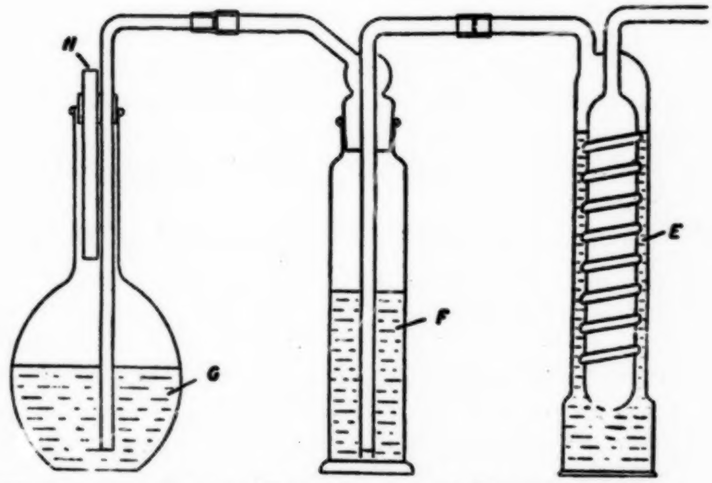


Fig. 2. Apparat zur Herstellung und Verwahrung der Natriumsulfidlösung
E = Waschflasche mit Titantrichloridlösung,
F = Waschflasche mit Natronlauge, *G* = Kolben mit Natriumsulfidlösung, *H* = offenes Rohr zum Entnehmen der Natriumsulfidlösung

Literatur S. 276.

Oxydation von Schwefelwasserstoff entstehen können, zu vermindern, wurde die so hergestellte Schwefelwasserstofflösung etwas stärker gewählt als es den Schwefelmengen bei der Analyse entspricht.

Um den Standard der Lösung sicher zu bestimmen, und um sicher zu sein, dass die Lösung nur Natriumsulfid und keine Polysulfide enthielt, wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. 3 ml Lösung wurden langsam in eine saure Jodlösung pipettiert und der Jodüberschuss wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Resultat: 6.42 mg Schwefel.

2. 3 ml Lösung wurden in Zimmermanns Absorptionsgefäss in die Kadmiumacetat-Natriumacetatlösung pipettiert und nach Zimmermanns ursprünglicher Vorschrift titriert. Resultat: 6.35 mg Schwefel.

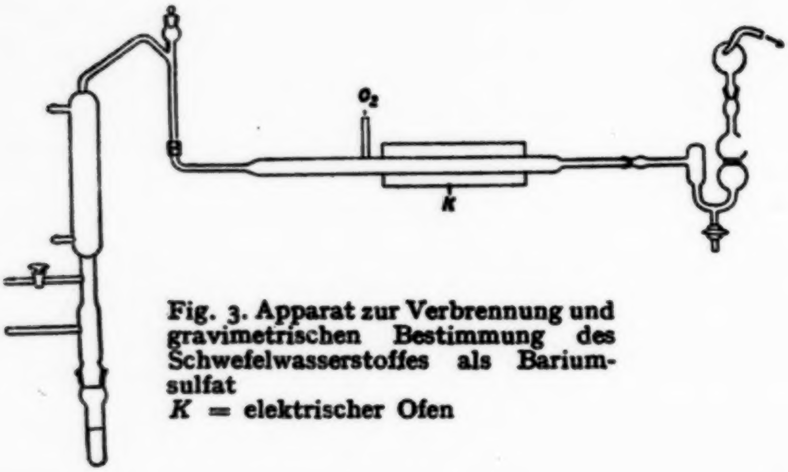


Fig. 3. Apparat zur Verbrennung und gravimetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes als Bariumsulfat
K = elektrischer Ofen

3. 3 ml Lösung wurden in Zimmermanns Apparat pipettiert und nach Zimmermanns ursprünglicher Vorschrift abdestilliert und titriert. Resultat: 6.35 mg Schwefel.

4. 3 ml Lösung wurden in alkalischer Natriumhypochloritlösung oxydiert und der Überschuss von Hypochlorit wurde jodometrisch zurücktitriert. Resultat: 6.30 mg Schwefel.

5. 3 ml Lösung wurden in Zimmermanns Apparat pipettiert, der Schwefelwasserstoff wurde im Stickstoffstrom abdestilliert (vergl. Fig. 3) und mit Sauerstoff gemischt durch den Glühofen K geleitet. Die Schwefeloxyde wurden nach Grote-Krekeler, Schöberls Modifikation[5,6] aufgefangen und als Bariumsulfat gefällt und gewogen. Resultat: 6.39 mg Schwefel.

Es errechnet sich ein Mittelwert von 6.36 mg Schwefel in 3 ml Lösung.

Zur Prüfung von Zimmermanns neuer Vorschrift wurden folgende Versuche ausgeführt:

6. 3 ml Lösung wurden in die in Zimmermanns Absorptionsgefäss befindliche

Literatur S. 276.

Kadmiumacetat-Natriumacetatlösung pipettiert und nach ZIMMERMANNS neuer Vorschrift titriert. Resultat: 7.20 mg Schwefel.

7. 3 ml Lösung wurden in ZIMMERMANNS Apparat pipettiert und nach ZIMMERMANNS neuer Vorschrift abdestilliert und titriert. Resultat: 7.25 mg Schwefel.

Sämtliche Versuche wurden mehrere Male wiederholt. Die nach der neuen Vorschrift erhaltenen Resultate lagen zwischen 7.2 und 7.3 mg Schwefel.

Um die Vermutung ZIMMERMANNS[4] zu untersuchen, dass bei dem Einfliessenlassen der Kadmiumsulfidaufschlämmung in die saure Jodlösung unter Umständen Schwefelwasserstoff verloren gehen kann, wurden mehrere Male 3 ml Natriumsulfidlösung in die Kadmiumacetat-Natriumacetatlösung in ZIMMERMANNS Absorptionsgefäss pipettiert und in verschiedener Weise in die saure Jodlösung laufen gelassen und titriert. Zunächst mit Bremskapillare gänzlich ohne Umschütteln, erst als alles eingelaufen und nachgespült war wurde langsam und vorsichtig umgeschwenkt. Dann ohne Bremskapillare in derselben Weise. Dann wurde während des Einlaufenlassens einige Male umgeschüttelt. Dann wurde stärker und dauernd umgeschüttelt und zum Schluss wurde während des ganzen Einfliessens und Spülens so kräftig geschüttelt, dass die Lösung durch den ganzen Titrationskolben spritzte. Alles mit und ohne Bremskapillare. Die Resultate stimmten in sämtlichen Fällen gut mit den unter 1-5 erhaltenen überein. Irgendwelche Schwefelwasserstoffverluste konnten nicht festgestellt werden.

Aus den hier angeführten Versuchen folgt, dass die Schwefelbestimmungsmethode nach ZIMMERMANN mit einer Fehlerquelle behaftet ist. Da die ursprüngliche Destillations- und Titrationsmethode bei der Prüfung mit Sulfidstandard tadellos funktioniert, kann der Fehler nur im Aufschluss liegen. Vermutlich bilden sich beim Erhitzen der Substanz im Reaktionsröhrchen Kohlenstoffsulfide, die durch Kalium und Salzsäure nicht zersetzt werden. Bei der neuen Arbeitsvorschrift wird der Fehler dadurch ungefähr kompensiert, dass eine Titrationsmethode benutzt wird, die zu hohe Werte gibt.

Auf Grund einer grossen Anzahl von uns ausgeführter Analysen glauben wir schliessen zu dürfen, dass der mittlere Fehler absolut genommen kleiner wird, je weniger Schwefel die Substanz enthält. Bei Schwefelgehalten von etwa 40 % muss man bei Anwendung der ursprünglichen Methode mit Analysenfehlern bis zu 4 % rechnen. Durch Anwendung der neuen Vorschrift wird der Fehler auf ungefähr 2 % reduziert.

Wenn auch die Genauigkeit der ZIMMERMANNschen Schwefelbestimmungsmethode nach unseren Erfahrungen nicht den Erwartungen entspricht, so ist die Methode doch in Fällen wo grosse Genauigkeit nicht nötig ist wegen ihrer Schnelligkeit und Einfachheit vor allem dann von grossen Nutzen, wenn es gilt aschehaltige Substanzen zu analysieren. Dort wo grosse Genauigkeit erwünscht ist, dürften ältere, bekannte Methoden vorzuziehen sein. Die Veröffentlichung dieser Notiz geschieht in der Absicht andere Laboratorien zu einer genaueren Überprüfung der Methode anzuregen. Vielleicht lassen sich die Fehlerquellen irgendwie beseitigen.

Literatur S. 276.

Die Verfasser danken Herrn Doc. E. STENHAGEN für sein Interesse. Die Arbeit wurde durch eine Unterstützung vom Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat ermöglicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Schwefelbestimmungsmethode nach W. ZIMMERMANN wurde untersucht, und es wurde gefunden, dass die Genauigkeit nicht so gross ist wie oft angegeben wird. Der Fehler dürfte im Aufschluss liegen. Bei der neulich von ZIMMERMANN veröffentlichten Änderung der Methode wird der Fehler durch Anwendung einer Titrationsmethode, die zu hohe Werte gibt, ungefähr kompensiert.

SUMMARY

W. ZIMMERMANN's method of determining sulphur has been investigated and it has been found that the accuracy is not as great as has often been stated. It seems that the errors occur in the decomposition of the sample. In the modification of the method, recently published by ZIMMERMANN, the error is approximately compensated by the use of a titration procedure which gives too high results.

RÉSUMÉ

La précision de la méthode de dosage du soufre d'après W. ZIMMERMANN n'est souvent pas aussi grande qu'on le dit. Il semble qu'il faut chercher la cause des erreurs dans la méthode de décomposition de l'échantillon. Dans la méthode récemment publiée par ZIMMERMANN, les erreurs sont approximativement compensées par la titration qui donne des résultats trop forts.

LITERATUR

[1] W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.*, 31 (1943) 15.
[2] W. ZIMMERMANN, *ibid.*, 33 (1946) 122.
[3] G. BUSSMANN, *Helv. chim. Acta*, 33 (1950) 1566.
[4] W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.*, 35 (1950) 80.
[5] W. GROTE UND H. KREKELER, *Z. angew. Chem.* 46 (1933) 106.
[6] A. SCHÖBERL, *Z. angew. Chem.*, 50 (1937) 334.

Eingegangen den 7. November 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLVIII. DOSAGE DE L'OR*

par
PIERRE CHAMP ET PIERRE FAUCONNIER
Laboratoire des Essais chimiques de la Monnaie de Paris
et
CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Il existe une multitude de procédés gravimétriques pour le dosage de l'or et cela n'a rien d'étonnant puisque les réducteurs, y compris le papier filtre décomposent tous ses sels avec précipitation du métal plus ou moins divisé et diversement coloré.

Nous avons sélectionné les méthodes de précipitation et éliminé celles qui donnent un produit se filtrant mal, adsorbé par le papier filtre ou le traversant. Il est peu intéressant d'introduire un métal dans le réactif précipitant : l'or en retient toujours des traces.

Nous avons fait une vingtaine de courbes de thermolyse pour bien mettre en évidence une propriété fondamentale, à savoir que *suivant son état de division et la nature du précipitant, donc de la nature de l'atmosphère environnante au moment du chauffage, l'or retient l'oxygène par adsorption*. Quand il a lieu, le phénomène porte sur un gain de l'ordre de 1/100 en poids. Il est réversible. Si la loi de refroidissement est la même que celle de l'échauffement, l'or évacue rigoureusement la quantité d'oxygène qu'il avait absorbée à la montée. Le phénomène n'a pas lieu avec l'or en masse, en particulier avec le matériel d'analyse (creusets, électrodes, fils, etc.).

Toutes les expériences ont été faites dans le même creuset de porcelaine : l'or précipité se trouvait étalé le mieux possible de façon que la surface apparente, au contact de l'air, fût constante et égale à 226 mm^2. Voici quelques chiffres exprimant l'importance de ce gain :

Température t	Précipitant	Gain à t° en mg	Poids d'or à 20°, en mg
959°	Sulfate ferreux	3.9	400.00
957°	Pyrogallol	6.5	256.78
958°	Amidol	3.2	327.00
948°	Diméthylglyoxime	0.5	427.22
957°	Gaz sulfureux	4.0	415.02
957°	Oxalate de morpholine	4.0	425.32
956°	Hydroxyhydroquinone	3.1	319.60
972°	Pyrocatéchol	0.9	344.50
972°	Acétate de plomb	4.0	215.40
988°	Acide oxalique	4.0	239.40

---

* Pour XLVII (BISMUTH), voir S. PANCHOUT et C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 170.

Bibliographie p. 281.

Cette montée de la droite de thermolyse empêche évidemment d'effectuer le dosage automatique avec la thermobalance de Chevenard, mais, comme nous l'avons dit, il n'est pas général. Parmi tous les précipitants essayés, nous avons observé, en effet, que

la citarine,
le thiophénol
l'hydroquinone,
le résorcinol,
le mercaptobenzothiazole,
la diméthylglyoxime,
le sulfure d'ammonium

donnent de l'or qui conduit à un palier bien horizontal, tout au moins dans un large domaine.

C'est l'emploi de la citarine, du thiophénol et de l'hydroquinone que nous recommandons pour effectuer le dosage automatique.

Le thiophénol — seul parmi tous les précipitants de l'or — donne un composé blanc, stable jusqu'à 157° et défini, répondant à la formule C_6H_5-SAu du thiophénolate aureux, avec le facteur analytique $F = Au/C_6H_5SAu = 0.6436$.

Le sulfure d'or et le complexe interne avec le mercaptobenzothiazole ne sont ni stables, ni définis.

Voici la liste des précipitants utilisés pour l'or:

Gaz sulfureux ou bisulfite alcalin	F. P. Treadwell[1]
Sulfate ferreux	id. et Meineke[8]
Acide oxalique	id. id. et Magdalena[6]
Citarine	Vanino et Guyot[3]
Hydroquinone	Beamish, Russell et Seat[2]
Oxalate de morpholine	Malowan[4]
Diméthylglyoxime	Thomson, Beamish et Scott[5]
Chlorure de tétraéthylammonium	Maynard[7]
Thiophénol	Currah, McBryde, Cruikshank et Beamish[9]
Acétate de plomb + zinc	Wogrinz[10]
Mercaptobenzothiazole	Spacu et Kuras[11]
Trichlorure d'antimoine	Levol[12]
Magnésium	Scheibler[13]
Saccharose	Leidler[14]
Eau oxygénée en milieu alcalin	Vanino et Seemann[15]
Palladium hydrogéné	Kritschewsky[16]
Formaldéhyde en milieu alcalin	Vanino[17]
Nitrite de potassium	Jameson[18]
Sulfures de cuivre et de fer	Godshall[19]
Hydrate de chlore + soude	Silva[20]
Acide hypophosphoreux	Hart[21], Treubert[22]
Chlorhydrate d'hydroxylamine	Lainer[23]
Acétylène	Makowka[24]

Bibliographie p. 281.

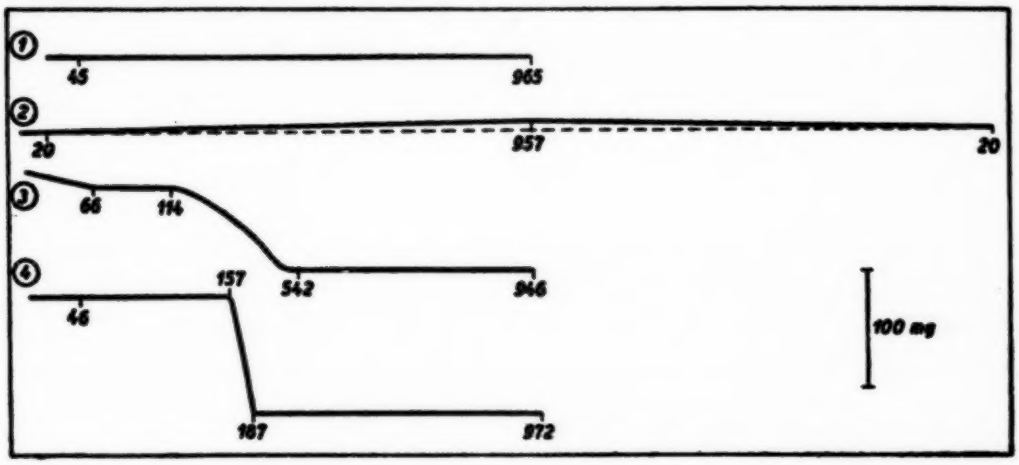
Sur le modèle de l'hydroquinone, Beamish, Russell et Seath[2] ont proposé, sans donner de mode opératoire, mais en fournissant un seul chiffre d'analyse, les corps suivants (Il serait intéressant de savoir comment ces auteurs ont pu réussir à filtrer le précipité donné avec l'amidol):

Rhodinol
Amidol
Résorcinol
Pyrogallol
Hydroxyhydroquinone
o-Phénylènediamine

Pyrocatéchol
Photol
Phloroglucinol
o-Aminophénol
Phénol.

Nous n'avons pas la prétention de reproduire tous les enregistrements en raison de leur grande analogie, mais nous dirons quelques mots sur ceux qui peuvent servir de type:

Courbe 1. La précipitation étant effectuée par la citarine, suivant le mode opératoire de Vanino et Guyot[3], nous observons une droite parfaitement horizontale entre 45° et 965°.



Courbe 2. La précipitation a lieu avec le pyrogallol (Beamish, Russell et Seath)[2]. L'or formé est sec tout aussitôt et pèse:

257.63 mg	à 20°
264.13 mg	après chauffage à 957°
256.78 mg	après refroidissement à 20°.

L'ensemble des deux droites ainsi tracées par la balance nous présente le gain d'oxygène relatif le plus élevé que nous ayons enregistré.

Courbe 3. La précipitation a lieu avec le résorcinol[2]; le dépôt d'or entraîne du réactif par occlusion (dans une de nos expériences: 56 mg sur 434 mg). La courbe enregistrée traduit la destruction de la matière organique jusqu'à 510°,

Bibliographie p. 281.

avec palier horizontal entre 66 et 114°, ne correspondant pas à un composé défini. L'or formé au-dessus de 510° ne capte pas d'oxygène; le palier est parfaitement horizontal.

Courbe 4. La précipitation s'effectue avec le thiophénol, d'après CURRAH, McBRYDE, CRUIKSHANK ET BEAMISH[9]. Le dépôt blanc, jaunissant à la longue à la lumière, est immédiatement sec et conserve un poids constant jusqu'à 157°, s'accordant à moins de 1/200 avec la composition C_6H_5-SAu. La décomposition a lieu entre 157° et 187°. L'or résiduel ne capte pas d'oxygène. Les deux paliers parallèles peuvent servir pour le dosage automatique, mais, la destruction du sel produit une odeur de caoutchouc brûlé assez désagréable.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient les courbes de thermolyse des précipités d'or, différemment divisés et colorés, obtenus avec les réducteurs les plus divers. Ils montrent: 1° que l'or peut absorber de l'oxygène dès 100° et en capter, en moyenne, un centième de son poids, puis, l'évacuer au cours du refroidissement, 2° que sept réactifs précipitants conduisent à une variété d'or ne captant pas l'oxygène, 3° que le dosage automatique de l'or doit se faire, de préférence, avec la citarine, le thiophénol et l'hydroquinone, 4° que le thiophénol — seul parmi tous les dérivés essayés — donne un composé blanc, stable jusqu'à 157°, le thiophénolate aureux, contenant 64.36% d'or.

SUMMARY

The authors have studied the thermolysis curves of the precipitates of gold, in different states of subdivision and differently coloured, obtained with the most diverse reducing agents. It has been shown (1) that gold can absorb oxygen at temperatures from 100° upwards, can retain an average of one hundredth of its weight, and subsequently release it during cooling, (2) that seven precipitating agents give to a form of gold which does not retain oxygen, (3) that the automatic determination of gold should preferably be carried out using citarin, thiophenol, or quinol, and (4) that thiophenol is the only reagent producing a white compound, stable up to 157°, aurous thiophenolate, containing 64.36% Au.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Thermolyse-Kurven der nach Verteilung und Farbe verschiedenen Niederschläge von metallischem Gold untersucht, die man erhält, wenn man Goldlösungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. Es wird gezeigt; 1. dass Gold oberhalb 100° Sauerstoff absorbieren, ungefähr ein Hundertstel seines Gewichtes davon festhalten und beim Erkalten wieder abgeben kann: 2. dass sieben Reagenzien Gold in einer Form liefern, die keinen Sauerstoff aufnimmt: 3. dass die automatische Goldbestimmung vorzugsweise mit Citarin, Thiophenol oder Hydrochinon zu geschehen hat; 4. dass von allen untersuchten Reagenzien nur das Thiophenol eine weisse, bis 157° stabile Verbindung liefert, das Gold (I) Thiophenolat, welches 64.36% Gold enthält.

Bibliographie p. 281.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. P. Treadwell, *Manuel de Chimie analytique*, 3ème Edition française, Dunod 1920, Tome 2, page 237.
[2] F. E. Beamish, J. J. Russell et J. Seath, *Ind. Eng. Chem.*, 9 (1937) 174.
[3] L. Vanino et O. Guyot, *Arch. Pharm.*, 264 (1926) 98.
[4] L. S. Malowan, *Mikrochem.*, 35 (1950) 104.
[5] S. O. Thomson, F. E. Beamish et M. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, 9 (1937) 420.
[6] V. A. Magdalena, *Anales asoc. quim. y farm. Uruguay*, 50 (1948) 27.
[7] J. L. Maynard, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1936) 368.
[8] R. Meineke, *Lehrbuch der chemischen Analyse*, 2è Ed., page 197.
[9] J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank et F. E. Beamish, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1946) 120.
[10] A. Wogrinz, *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 266.
[11] G. Spacu et M. Kuras, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 88.
[12] A. Levol, *Ann. chim. phys.*, 30 (1850) 356.
[13] C. Scheibler, *Ber.*, 2 (1869) 295.
[14] P. Leidler, *Chem. Zentr.*, 1907 IV, 1867.
[15] L. Vanino et L. Seemann, *Ber.*, 32 (1899) 1968.
[16] L. Kritchewsky, *Z. anal. Chem.*, 25 (1886) 374; *Thèse*, Berne, 1885.
[17] L. Vanino, *Ber.*, 31 (1898) 1763.
[18] P. E. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.*, 27 (1905) 1444.
[19] Godshall, *Z. anal. Chem.*, 41 (1902) 307.
[20] P. J. Dirvell, d'après Silva, *Bull. soc. chim.*, 46 (1886) 806.
[21] Hart, *Thèse* 1906, d'après A. Rüdisüle, *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Tome 2, Berne 1913.
[22] Treubert, *Thèse* 1909, d'après Rüdisüle, *ibid.*
[23] A. Lainer, *Polytechn. J.*, 284 (1892) 18.
[24] O. Makowka, *Z. anal. Chem.*, 46 (1907) 149.

Reçu le 22 juillet 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
IL. DOSAGE DU ZINC*

par

MLLE MONIQUE DE CLERQ ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Nous avons étudié, à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les courbes de thermolyse de la plupart des précipités servant à doser pondéralement le zinc et qui se rangent dans le tableau ci-dessous:

A. Par électrolyse,
B. En hydroxyde: a) par l'ammoniaque, b) par l'oxyde de mercure, c) par la diméthylamine, d) par la morpholine, e) par la pipéridine,
C. En sulfure,
D. En sulfate,
E. En phosphate ammoniaco-zincique,
F. En pyrophosphate de zinc,
G. En carbonate basique,
H. En cyanamide,
I. Par le carbonate de guanidinium,
J. Par le carbonate de triméthylphénylammonium,
K. En thiocyanate de zinc-pyridine,
L. En mercurithiocyanate,
M. En oxalate,
N. En anthranilate,
O. En bromo-5 anthranilate,
P. En complexe interne avec l'hydroxy-8 quinoléine,
Q. En complexe interne avec l'hydroxy-8 quinaldine,
R. En complexe avec la salicylaldoxime,
S. En complexe avec la dithizone,
T. En complexe avec le diamino-2,7 fluorène,
U. En quinaldate.

---

* Pour XLVIII (OR), voir P. CHAMP, P. FAUCONNIER, C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 277.

Bibliographie p. 292.

Nous avons laissé de côté la précipitation en zincate de calcium suivant **Bertrand et Javillier**[1] qui se ramène à un dosage de sulfate et la précipitation en bornéol-glycuronate, d'après **Quick**[2]; en effet, ce dernier réactif est difficile à préparer; à partir de 1500 ml d'urine de chien, alimenté pendant plusieurs jours avec du bornéol, nous n'avons pas pu retirer la moindre trace de bornéolglycuronate de zinc, l'alimentation ayant été faite soit par la pâtée, soit par tubage. Nous croyons devoir abandonner cette méthode de dosage.

A. Dépôt de zinc par l'électrolyse

Nous avons suivi le mode opératoire de P. **Wenger**, C. **Cimerman et** G. **Tschanun**[3] et constaté que le dépôt de zinc ne garde un poids constant que jusqu'à 54° (Fig. 1); ensuite, le poids s'accroît linéairement, par gain d'oxygène, jusqu'à 1024° (gain d'oxygène: 6.0 mg sur 117.9 mg). La cathode doit donc toujours être séchée à froid dans l'étuve.

B. Précipitation en hydroxyde

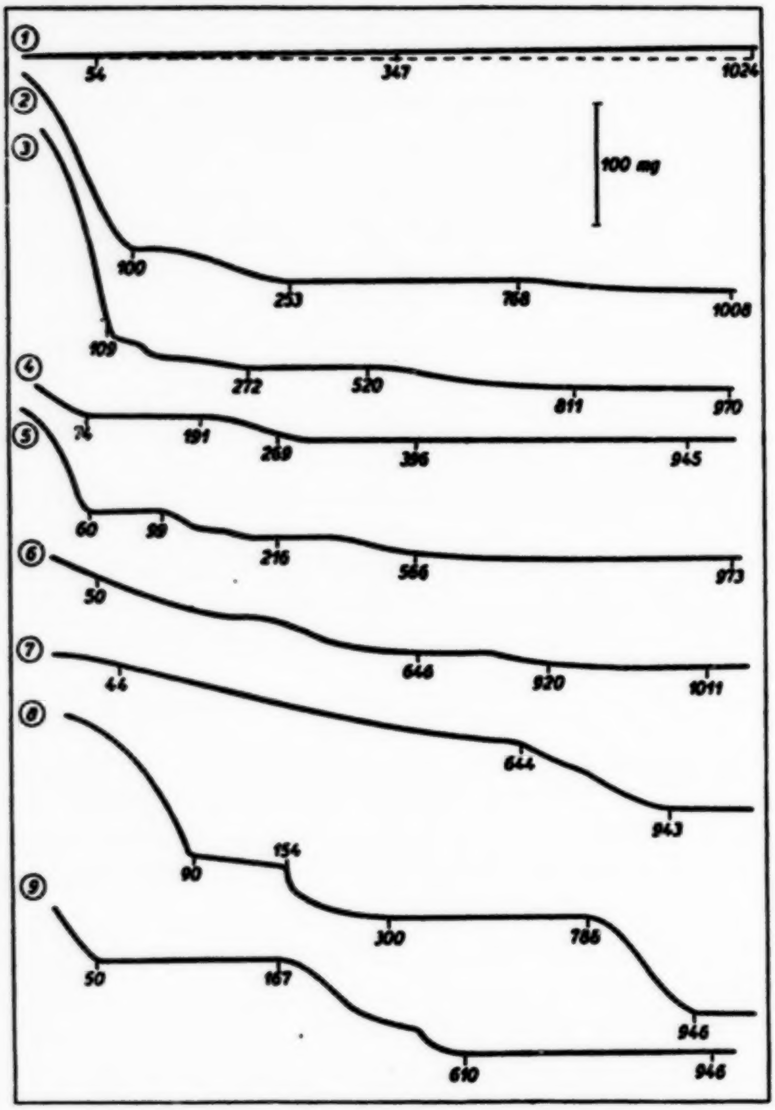
a) *Par l'ammoniaque.* L'opération s'est effectuée suivant la technique instituée par **Vaubel**[4]; le précipité conduit à la courbe de la Figure 2 où l'on observe vers 100° un changement brusque de courbure, au cours de la perte d'eau, lorsque l'hydroxyde de zinc, plus ou moins carbonaté, prend naissance; la perte d'eau est ensuite plus lente; vers 200°, nous avons un carbonate basique relativement stable, ne laissant échapper la totalité de son anhydride carbonique qu'au voisinage de 1000°; nous conseillons de chauffer au moins jusqu'à 1010° pour avoir un poids constant en oxyde de zinc.

b) *par l'oxyde de mercure.* La technique de **Volhard**[5] qui consiste à précipiter l'hydroxyde de zinc par l'oxyde mercurique, conduit à la courbe de la Figure 3, assez analogue à la précédente. Toutefois, le carbonate basique produit, est suffisamment stable pour donner un palier horizontal allant de 272° à 520°; là encore, il faudra chauffer très fort et au moins jusqu'à 970° pour dissocier ce carbonate et arriver quantitativement à l'oxyde.

c) *par la diméthylamine.* Suivant la technique de **Herz**[6], nous arrivons à un précipité d'hydroxyde et de carbonate plus stable que les précédents et fournissant un palier horizontal, approximativement entre 100° et 240° (Fig. 4). Vers 280°, le carbonate basique reste seul, puis, se dissocie lentement à partir de 945°. Il faut chauffer au-dessus de 1000° pour obtenir l'oxyde pur.

d) *par la morpholine.* La morpholine, suivant **Malowan**[7] donne une courbe identique à la précédente, mais, beaucoup plus nette. Sur la Figure 5, on constate en effet un palier bien horizontal entre 60 et 95°; le-carbonate reste bien stable entre 200 et 388°, puis, il perd lentement du gaz carbonique avec changement d'allure à 566°. Il faut chauffer au moins jusqu'à 910° pour obtenir l'oxyde à poids constant.

e) *par la pipéridine.* En opérant suivant la technique de HERZ[6], nous n'observons plus de palier d'hydroxyde, mais, un carbonate basique très stable entre



Courbes de thermolyse des dérivés du zinc:
Fig. 1. Zinc électrolytique; Fig. 2. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 3. Hydroxyde par l'oxyde de mercure; Fig. 4. Hydroxyde par la diméthylamine; Fig. 5. Hydroxyde par la morpholine; Fig. 6. Hydroxyde par la pipéridine; Fig. 7. Sulfure; Fig. 8. Sulfate; Fig. 9. Phosphate ammoniaco-zincique

Bibliographie p. 292.

470° et 758°; le gaz carbonique qu'il contient cesse brusquement de se dégager à 920°, température où commence le palier horizontal de l'oxyde (Fig. 6).

C. Précipitation en sulfure

Les différents auteurs qui ont étudié la transformation du sulfure en oxyde donnent les chiffres les plus divers pour le passage d'une forme à l'autre. Sur la courbe de la Figure 7 que nous avons réalisée avec un sulfure précipité par l'hydrogène sulfuré et chauffé librement à l'air, nous observons qu'entre 48° et 165°, ce sulfure ne donne pas de palier rigoureusement horizontal, par suite, il est difficile de faire la pesée sous cette forme comme le recommandent certains auteurs. Le départ du soufre s'accélère vers 230° pour se terminer brusquement à 943° où commence le palier horizontal de l'oxyde. Nous n'avons pas mis en évidence la formation transitoire du sulfate supposée par certains chimistes.

D. Précipitation en sulfate

Nous avons suivi le procédé de GUTBIER ET STAIB[8], ce qui nous a donné un sulfate contenant un peu plus de 7 molécules d'eau. La courbe de la Figure 8 nous montre le départ de l'eau de cristallisation et de l'excès d'acide sulfurique jusqu'à 300°. De 300 à 788° s'étend le palier du sulfate anhydre. FRIEDRICH[9] avait donné 675° pour température de début de dissociation. Au-dessus de 788° cette décomposition se produit activement pour s'achever vers 950° en donnant quantitativement l'oxyde. La courbe ne met en évidence ni l'apparition d'hydrate ni l'apparition de sulfate basique.

E. Précipitation en phosphate ammoniaco-zincique

Nous avons précipité le phosphate ammoniaco-zincique $PO_4NH_4Zn.H_2O$ d'après le mémoire de TAMM[10]. La courbe que nous avons enregistrée avec ce produit (Fig. 9) présente d'abord un palier bien horizontal s'étendant entre 50 et 167° et correspondant au produit anhydre PO_4NH_4Zn. Ce palier peut convenir pour le dosage automatique du zinc. Au-dessus se manifeste le départ d'eau et d'ammoniaque et l'on arrive quantitativement au pyrophosphate $P_2O_7Zn_2$ à 610° seulement. Toutefois, entre 410 et 610°, la perte de poids s'effectue d'une manière insensible. Nous ne sommes pas d'avis de LUFF[11] qui prétend que la dissociation n'a pas encore commencé à 180°.

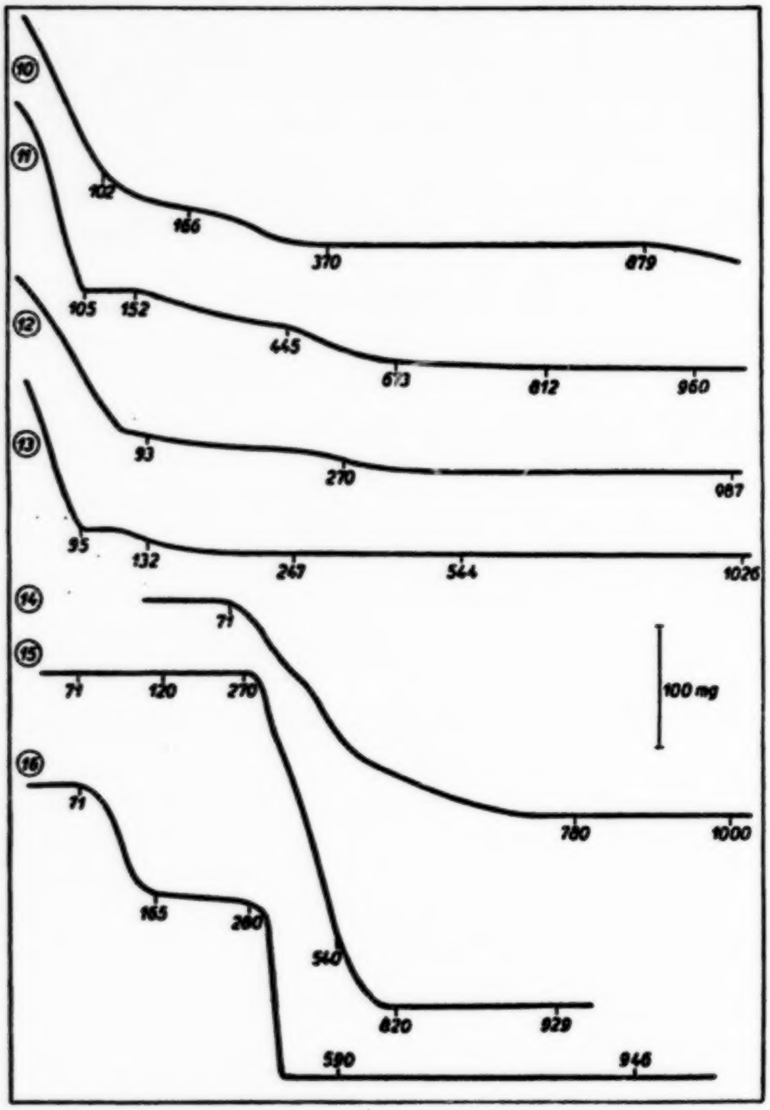
F. Précipitation en pyrophosphate de zinc

Si l'on traite le sel de zinc à doser, directement par le pyrophosphate de sodium, la courbe de la Figure 1 tracée à l'article PHOSPHORE[12] indique qu'il faut également chauffer jusqu'à 610° pour atteindre le palier horizontal du pyrophosphate de zinc.

Bibliographie p. 292.

G. Précipitation en carbonate basique

La précipitation s'est effectuée à l'aide de carbonate d'ammonium, suivant SCHIRM[18]. D'après la courbe de la Figure 10, on voit que ce précipité abandonne progressivement l'eau qu'il a retenue, jusqu'à 370°, température à laquelle commence le palier parfaitement horizontal, correspondant à la formule $5ZnO.2CO_2$.



Courbes de thermolyse des dérivés du zinc:
Fig. 10. Carbonate basique; Fig. 11. Cyanamide; Fig. 12. Précipité par le carbonate de guanidinium; Fig. 13. Précipité par le carbonate de triméthylphénylammonium; Fig. 14. Thiocyanate de zinc-pyridine; Fig. 15. Mercurithiocyanate; Fig. 16. Oxalate

Ce dernier corps est très stable et se maintient jusqu'à 879°; au-dessus de cette température, la dissociation commence; le gaz carbonique se dégage et vers 1000°, on arrive quantitativement à l'oxyde.

H. Précipitation en cyanamide

La précipitation de la cyanamide de zinc CN_2Zn a été réalisée suivant la technique de MARCKWALD ET GEBHARDT[14]; ce produit a donné par chauffage la courbe de la Figure 11 qui montre d'abord une perte rapide d'eau jusque vers 105°, à laquelle succède un palier horizontal s'étendant de 105° à 152°. Ce dernier correspond à la formule ci-dessus et peut convenir pour le dosage automatique. La décomposition est presque achevée à 640°, mais, elle aboutit au carbonate basique et celui-ci ne conduit à l'oxyde ZnO qu'au-dessus de 812°.

I. Précipitation par le carbonate de guanidinium

La courbe de la Figure 12 est relative au précipité de carbonate basique préparé suivant GROSSMANN ET SCHÜCK[15] à l'aide du carbonate de guanidinium. Cette courbe est décroissante jusqu'à 423° où commence le palier de l'oxyde; son horizontalité n'est pas parfaite et nous ne recommandons pas cette méthode.

J. Précipitation par le carbonate de triméthylphénylammonium

Le précipité de carbonate basique est réalisé d'après SCHIRM[13] et donne naissance à la courbe de la Figure 13 qui ressemble beaucoup à la précédente. On arrive au palier de l'oxyde de zinc dès 247°.

K. Précipitation en thiocyanate de zinc-pyridine

Ce corps de formule $(CNS)_2\ Zn(C_5H_5N)_2$ a été préparé suivant SPACU[16] et la courbe enregistrée sur la Figure 14 montre que ce complexe n'est stable que jusqu'à 71°, encore gagne-t-il du poids très légèrement (1 mg sur 213 mg) de 20 à 71°; il vaut donc mieux le sécher à froid dans le dessicateur comme le recommande SPACU. La destruction se manifeste entre 71° et 780°. A cette dernière température commence le palier horizontal de l'oxyde de zinc.

L. Précipitation en mercurithiocyanate

Le mode opératoire suivi est celui de LUNDELL ET BEE[17] qui proposent de sécher le précipité de formule $Hg(SCN)_4\ Zn$ entre 102 et 108°; ce fait est conforme à l'expérience car la courbe de la Figure 15 montre que ce précipité est stable jusqu'à 270°. Le palier horizontal correspondant peut convenir pour le dosage automatique du zinc, toutefois, entre 120 et 270°, on remarque un léger gain de poids (0.8 mg sur 245 mg). Après 270°, le complexe se détruit et le palier horizontal de l'oxyde de zinc commence vers 820°.

M. Précipitation en oxalate

L'oxalate dihydraté $C_2O_4Zn.2H_2O$, préparé d'après Classen[18] est stable jusqu'à 75° (Fig. 16), puis, perd son eau de cristallisation jusqu'à 165°, mais, l'oxalate anhydre ne fournit pas de palier horizontal, autrement dit, n'est pas stable et vers 280°, il se décompose brusquement en perdant l'oxyde de carbone et le gaz carbonique. Il n'y a pas formation de carbonate transitoire, l'oxyde de zinc résultant donnant un palier horizontal à partir de 590°. On peut se servir du palier du dihydrate pour le dosage automatique du zinc.

N. Précipitation en anthranilate

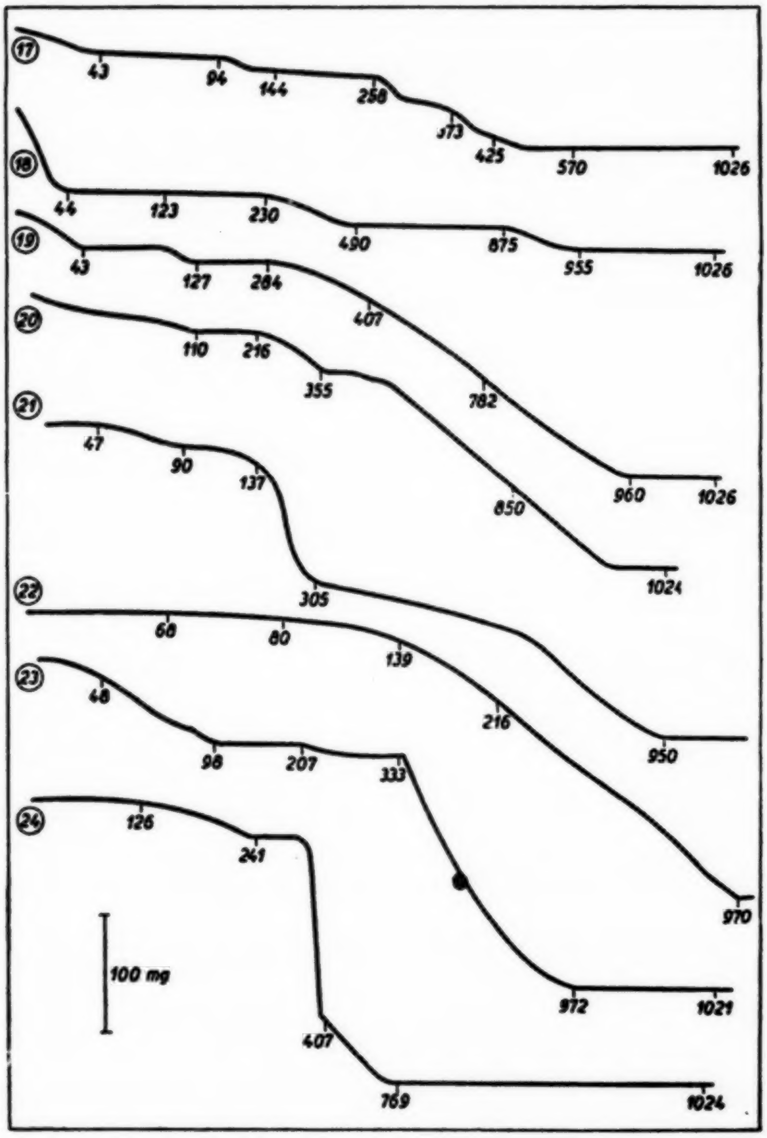
Nous avons adopté le mode opératoire de Funk et Ditt[19], généralisé à la microanalyse par Pregl-Roth[19] et par Cimerman et Wenger[19] qui recommandent le séchage de cet anthranilate entre 105 et 110° pendant 30 minutes. La courbe inscrite sur la Figure 17 présente une brusque descente entre ces températures et, contrairement à ce qui se passe avec les autres anthranilates, nous n'avons pas observé de palier horizontal pour la composition $(C_7H_6O_2N)_2$ Zn. Après carbonisation et combustion du charbon, le poids constant pour l'oxyde de zinc est obtenu à 500°.

O. Précipitation en bromo-5 anthranilate

Nous avons opéré cette fois suivant la méthode de Shennan[20] qui indique de sécher à 110° pendant une heure le précipité de formule $(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2Zn$. La courbe enregistrée sur la Figure 18 montre que ce précipité est stable jusqu'à 123°; le palier correspondant peut être proposé pour le dosage automatique du zinc. Ensuite, se manifeste une lente perte de poids de 123 à 230° où commence une décomposition plus rapide, s'arrêtant à 490° pour conduire au carbonate basique. Celui-ci est stable jusqu'à 875°; il perd alors du gaz carbonique et donne l'oxyde de zinc au-dessus de 955°.

P. Précipitation en oxinate de zinc

Le précipité jaune de formule $(C_9H_6ON)_2Zn.1,5H_2O$, préparé suivant la technique de Wenger, Cimerman et Frank[21] qui recommandent de le sécher entre 155 et 158° tandis que Berg[22] donne 120—130°, nous a conduit à la courbe de la Figure 19. Jusqu'à 45°, l'humidité disparaît; l'hydrate est stable jusqu'à 65° environ, puis, l'oxinate anhydre se manifeste par un palier horizontal s'étendant de 127° à 284°, palier que nous proposons pour le dosage automatique du zinc. Après quoi, nous trouvons la courbe habituelle de pyrolyse de l'oxine tandis qu'un mélange d'oxyde et de carbonate de zinc apparaît dès la température de 960°.



Courbes de thermolyse des dérivés du zinc:
Fig. 17. Anthranilate; Fig. 18. Bromo-5 anthranilate; Fig. 19. Oxinate; Fig. 20. Hydroxy-8 quinaldinate; Fig. 21. Complexe avec la salicylaldoxime; Fig. 22. Complexe avec la dithizone; Fig. 23. Complexe avec le diamino-2,7 fluorène; Fig. 24. Quinaldate

Bibliographie p. 292.

Q. Précipitation par l'hydroxy-8 quinaldine

L'opération a été réalisée suivant **Merritt et Walker**[23] qui indiquent de maintenir à 130—140° le précipité formé. La courbe que nous avons enregistrée (Fig. 20) traduit un fait intéressant. De 110° à 216°, nous observons bien un palier horizontal mais il correspond au complexe de zinc surchargé de réactif qui part difficilement même dans l'eau chaude. Le poids théorique n'est atteint qu'à 355° en chauffage continu, mais, le quinaldinate se détruit aussitôt .Si l'on recommence l'expérience mais en lavant préalablement à 5 reprises avec l'eau chaude et l'alcool, puis, en maintenant pendant deux heures en thermostat (ne pas dépasser 220°), on arrive au poids théorique du quinaldinate fourni par les auteurs ci-dessus. Dans cet exemple précis, la thermobalance permet de juger de l'importance de l'absorption par un précipité et de l'efficacité des lavages successifs.

R. Précipitation par la salicylaldoxime

Suivant les prescriptions de **Flagg et Furman**[24], nous avons obtenu entre les pH 7.1 et 8.1 un précipité auquel ces auteurs attribuent la formule $Zn(C_7H_5O_2N)$ qu'ils proposent de sécher à 110°. En fait, la courbe tracée (Fig. 21) avec ce précipité indique qu'il commence à perdre du poids dès 56° avec explosion et dégagement instantané de gaz à 290° tandis qu'il règne une odeur insupportable. Comme la courbe ne présente aucun palier, nous proposons d'abandonner la méthode.

S. Précipitation par la dithizone

Le précipité de dithizonate réalisé suivant **Wassermann et Ssuprunowitsch**[25] doit bien être séché dans le dessicateur comme le recommandent les auteurs, mais, la courbe de la Figure 22 indique que sans erreur sensible, on peut effectuer le séchage jusqu'à 68°. Nous considérons ce procédé comme une méthode secondaire tout au moins pour le dosage gravimétrique.

T. Précipitation par le diamino-2,7 fluorène

Le mode opératoire suivi est dû à **E. L. Nino et F. Calvet**[26] qui préconisent de sécher à 90° le précipité formé et d'appliquer le facteur analytique 0.197. La courbe enregistrée (Fig. 23) avec ce précipité indique un palier horizontal allant de 98 à 207° pour lequel nous trouvons un poids moléculaire de 220.49, et, par suite, un facteur analytique de 0.299 pour le zinc. Le dépôt formé suivant ce palier ne nous paraît pas homogène. La destruction de la matière organique commence à 207° pour s'achever à 972°. A cette dernière température commence le palier relatif à l'oxyde de zinc exempt de carbonate.

U. Précipitation en quinaldate

La précipitation réalisée suivant RÂY et ses collaborateurs[37], qui indiquent le séchage à 125°, conduit à la courbe de la Figure 24, présentant effectivement un palier horizontal jusqu'à 126°. Celui-ci s'accorde avec la formule $(C_{10}H_6NO_2)_2Zn.1H_2O$ et peut servir pour le dosage automatique du zinc. La destruction de la matière organique s'effectue ensuite jusqu'à 769° où commence un autre palier horizontal suivant lequel on trouve de l'oxyde de zinc souillé de carbonate.

Dans le tableau ci-dessous, on trouvera la liste des précipitants que nous avons retenus, les formes de pesée, les limites de température des paliers; les méthodes proposées pour le dosage automatique sont marquées d'un astérisque.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Electrolyse	Zn	$<54°$
Ammoniaque	ZnO	$>1010°$
Oxyde de mercure	ZnO	$>970°$
Diméthylamine	ZnO	$>1000°$
Morpholine	ZnO	$>910°$
Pipéridine	ZnO	$>920°$
Hydrogène sulfuré	ZnO	$>943°$
*Acide sulfurique	SO_4Zn	300—788°
Acide sulfurique	ZnO	$>950°$
*Phosphate d'ammonium	PO_4NH_4Zn	50 à 167°
Phosphate d'ammonium	$P_2O_7Zn_2$	$>610°$
Pyrophosphate de sodium	$P_2O_7Zn_2$	$>610°$
Carbonate d'ammonium	$5ZnO.2CO_2$	370—879°
Carbonate d'ammonium	ZnO	$>1000°$
*Cyanamide	CN_2Zn	105—152°
Cyanamide	ZnO	$>812°$
Carbonate de guanidinium	aucune	aucune
Carbonate de triméthylphénylammonium	ZnO	$>247°$
Thiocyanate + Pyridine	$(CNS)_2Zn\ (C_5H_5N)_2$	$<71°$
Thiocyanate + Pyridine	ZnO	$>780°$
*Mercurithiocyanate	$[Hg\ (SCN)_4]\ Zn$	50—270°
Mercurithiocyanate	ZnO	$>820°$
*Acide oxalique	$C_2O_4Zn.2H_2O$	$<75°$
Acide oxalique	ZnO	$>590°$
Acide anthranilique	ZnO	$>500°$
*Acide bromo-5 anthranilique	$(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2Zn$	$<123°$
Acide bromo-5 anthranilique	ZnO	$>955°$
Oxine	$(C_9H_6ON)_2Zn.\ 1,5H_2O$	$<65°$
*Oxine	$(C_9H_6ON)_2Zn$	127—284°
Hydroxy-8 quinaldine	$(C_{10}H_8ON)_2Zn$	100—220°
Salicylaldoxime	aucune	aucune
Dithizone	$(C_{13}H_{10}SN_4)Zn$	$<68°$
Diamino-2,7 fluorène	ZnO	$>972°$
*Acide quinaldique	$(C_{10}H_6NO_2)_2Zn.\ 1H_2O$	$<126°$

Bibliographie p. 292.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé à l'aide de la thermobalance de Chevenard, les courbes de thermolyse des précipités servant à doser pondéralement le zinc. Les températures convenables pour le séchage et la forme de dessication sont données dans le tableau ci-dessus; on y indique aussi 8 nouvelles méthodes permettant d'effectuer le dosage automatique du zinc.

SUMMARY

With the help of the Chevenard thermobalance, the authors have traced the pyrolysis curves of the precipitates which serve for the gravimetric determination of zinc. In the table, the temperature limits and the forms in which the precipitates are weighed, are listed. Eight new reagents for the automatic determination of zinc are included in the table.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von Chevenard die Thermolysekurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung des Zinks dienen. In der obenstehenden Tabelle werden jeweils das verwendete Reagens, die Form der Wägung und der zum Trocknen geeignete Temperaturbereich angegeben. Acht neue Methoden zur automatischen Bestimmung des Zinks werden angeführt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Bertrand et M. Javillier, *Compt. rend.*, 143 (1906) 900.
[2] A. J. Quick, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 26.
[3] P. Wenger, C. Cimerman et G. Tschanun, *Mikrochim. Acta*, 1 (1937) 51.
[4] W. Vaubel, *Angew. Chem.*, 22 (1909) 1716.
[5] J. Volhard, *Ann.*, 198 (1879) 331; 199 (1879) 6.
[6] W. Herz, *Z. anorg. Chem.*, 26 (1901) 90.
[7] L. S. Malowan, *Mikrochem.*, 26 (1939) 319.
[8] A. Gutbier et K. Staib, *Z. anal. Chem.*, 61 (1922) 97.
[9] K. Friedrich, *Metallurgie*, 6 (1909) 175.
[10] H. Tamm, *Chem. News*, 24 (1871) 148; *Z. anal. Chem.*, 13 (1874) 320.
[11] G. Luff, *Chem. Ztg.*, 45 (1921) 613.
[12] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 256.
[13] E. Schirm, *Chem. Ztg.*, 35 (1911) 1177 et 1193.
[14] W. Marckwald et H. Gebhardt, *Z. anorg. Chem.*, 147 (1925) 42.
[15] H. Grossmann et B. Schück, *Chem. Ztg.*, 30 (1906) 1205.
[16] G. Spacu, *Bull. soc. stiinte Cluj*, 1 (1922) 361.
[17] G. E. F. Lundell et H. Bee, *Eng. Min. J.*, 99 (1915) 701.
[18] A. Classen, *Z. anal. Chem.*, 18 (1879) 189 et 373.
[19] H. Funk et M. Ditt, *Z. anal. Chem.*, 91 (1932) 332; F. Pregl et H. Roth, *Organische Mikroanalyse*, 4e Ed. Berlin 1935, p. 117; C. Cimerman et P. E. Wenger, *Mikrochem.*, 18 (1935) 53.
[20] R. J. Shennan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 164.
[21] P. Wenger, C. Cimerman et D. Frank, *Compt. rend. soc. phys. hist. nat. Genève*, 53 (1936) 57; *Mikrochem.*, 24 (1938) 148, 153, 162.
[22] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 171.
[23] L. L. Merritt Jr. et J. K. Walger, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 387.
[24] J. F. Flagg et N. H. Furman, *id.* 12 (1940) 663.
[25] I. S. Wassermann et I. B. Ssuprunowitsch, *C.B.*, 106 (1935—II) 3268.
[26] E. L. Nino et F. Calvet, *Anales soc. españ. fis. quim.*, 32 (1934) 698.
[27] P. R. Rây et M. K. Bose, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 400; P. R. Rây et N. K. Dutt, *id.* 115 (1939) 265; P. R. Rây et A. K. Majumdar, *Z. anal. Chem.*, 100 (1935) 324; P. R. Rây et T. C. Sarkar, *Mikrochem.*, 27 (1939) 64.

Reçu le 22 juillet 1950

THE DIRECT DETERMINATION OF OXYGEN IN ORGANIC COMPOUNDS

INVESTIGATION OF SOME SOURCES OF ERROR IN THE SCHÜTZE-UNTERZAUCHER CARBON REDUCTION METHOD

by

P. GOUVERNEUR, MISS M. A. SCHREUDERS AND P. N. DEGENS JR

Koninklijke/Shell-laboratorium, Amsterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

Schütze's carbon reduction principle for the direct determination of oxygen in organic compounds, dating from 1939[11], has found wide acceptance. The method is based on conversion of the oxygen present in the organic compound into carbon monoxide by passing the cracking products of the compound over heated carbon at 1100° C, and determination of the quantity of carbon monoxide formed, after oxidation by iodine pentoxide. Various investigators applied the method and found it reasonably universal, because sulphur, the halogens and nitrogen — contrary to earlier methods — do not interfere.

Two ways can be followed in determining the quantity of carbon monoxide: (a) weighing the carbon dioxide after oxidation by iodine pentoxide or (b) titrating the iodine, which is simultaneously liberated.

Schütze, and after him **Zimmermann**[16], applied the gravimetric carbon dioxide finish. **Unterzaucher**[14], in 1940, changed over to the volumetric iodine finish. The latter author succeeded in eliminating an interfering blank value reported by **Zimmermann** by (a) prepurifying the transport gas (nitrogen) and (b) installing an efficient purging system for the oxygen entering the reaction tube while the sample is introduced. Even traces of oxygen in organic compounds could thus be successfully determined by **Unterzaucher**. The method with **Unterzaucher**'s modifications has undoubtedly found the widest application, partly owing to the attractiveness of the volumetric iodine finish, which can be made very accurately by employing the multiplication procedure via iodate and addition of iodide.

However, on trying out the **Unterzaucher** method, we could not succeed in reducing the blank value to a negligible amount. The method proved suitable for the higher range of oxygen contents, but in the lower range — in particular in that of hydrocarbon oils — the high blank correction rendered the figures almost worthless. It appears from recent publications that other investigators gained a similar experience. In Table I the necessary corrections applied by various investigators to obtain correct results, have been summarized.

TABLE I

NECESSARY CORRECTIONS IN OXYGEN CONTENT MADE BY VARIOUS AUTHORS

Author	Sample intake, mg	Blank value			Value to be subtracted from the oxygen content found, % O
		iodometrically, ml thiosulphate solution 0.02 *N*	gravimetrically, mg CO_2	expressed as mg of oxygen	
Schütze[11]	25		—		—
Zimmermann[16]	5		0.100	0.036	0.7
Unterzaucher[14]	3—30	0		0	0
Aluise *et al.*[1]	5—10	0.5 (± 0.3)		0.073	1.5 to 0.8
Dinerstein and Klipp[4]	15—25	0.75 (± 0.25)		0.100	0.7 to 0.4
Berret and Poirier[2]	10—20		0.05	0.018	0.2 to 0.1
Own experience	30—60	2.5 (± 0.5)		0.34	1.1 to 0.6

Another interference not referred to by Unterzaucher was encountered in the analysis of pure, oxygen free, hydrocarbon mixtures. Apparent oxygen contents, varying from 0.3 to 0.6 per cent, were regularly found, after subtraction of the normal blank, for products containing 99.90 to 100.00 per cent of carbon and hydrogen according to accurate analyses.

An explanation for this behaviour was found in the partial oxidation of hydrogen (present in considerable quantities in the pyrolysis gases of hydrocarbons) by the iodine pentoxide[9] at the working temperature of 120° C. The accompanying iodine production, not representing any oxygen, is responsible for the high figures found. The doubling of the blank value reported by Dinerstein and Klipp[4] when using paraffin wax for sealing sample tubes filled with volatile materials and probably also the error observed by Kirsten[8] in the analysis of the higher fatty acids and mineral oils, point in the same direction.

On account of the above objections we abandoned the volumetric iodine finish and changed over to the gravimetric carbon dioxide finish, as originally proposed by Schütze. To eliminate the blank value as much as possible, we modified at the same time the nitrogen purification train and applied a scavenging over carbon at 1100° C instead of heated copper. The blank value proved to be reduced to about 0.2 mg of carbon dioxide per analysis, which value corresponds in the most unfavourable case (a sample intake of 35 mg) to 0.2 per cent of oxygen.

Such a blank value was considered negligible as it falls between the limits of repeatability of the method (Table II). After the above modifications oxygen contents of 0.1 per cent and less were obtained for pure hydrocarbon products when taking as much as 200 mg of sample and omitting a blank correction (Table III).

For the sake of completeness a full description of apparatus and procedure is given below.

APPARATUS

The apparatus is intended for use on a semi-micro/macro scale. It is shown schematically in Fig. 1. All the glass parts — if not of quartz — are made of Pyrex glass. The apparatus is a dual one with the exception of the pre-purification of the nitrogen: it allows of two determinations to be carried out simultaneously and in-

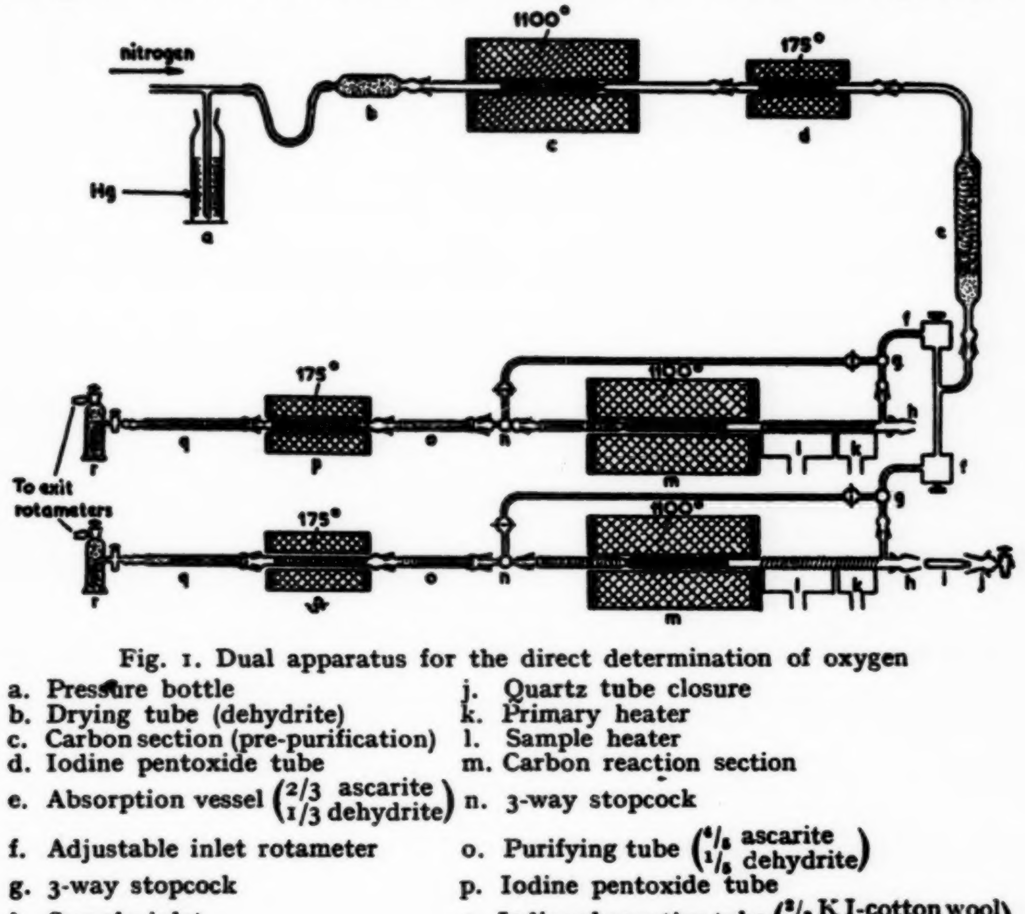


Fig. 1. Dual apparatus for the direct determination of oxygen

a. Pressure bottle
b. Drying tube (dehydrite)
c. Carbon section (pre-purification)
d. Iodine pentoxide tube
e. Absorption vessel $\begin{pmatrix}2/3 \text{ ascarite}\\ 1/3 \text{ dehydrite}\end{pmatrix}$
f. Adjustable inlet rotameter
g. 3-way stopcock
h. Sample inlet
i. Quartz rod
j. Quartz tube closure
k. Primary heater
l. Sample heater
m. Carbon reaction section
n. 3-way stopcock
o. Purifying tube $\begin{pmatrix}{}^{4}/_{5} \text{ ascarite}\\ {}^{1}/_{5} \text{ dehydrite}\end{pmatrix}$
p. Iodine pentoxide tube
q. Iodine absorption tube $\begin{pmatrix}{}^{2}/_{3} \text{ KI-cotton wool}\\ {}^{1}/_{3} \text{ dehydrite}\end{pmatrix}$
r. CO_2 -absorber $\begin{pmatrix}{}^{2}/_{3} \text{ ascarite}\\ {}^{1}/_{3} \text{ dehydrite}\end{pmatrix}$

References p. 312.

dependently of each other. From the pre-purification section onwards rubber tubings have been omitted wherever possible; normal ground joints are used sealed with glass cement (Pébé or "de Khotinsky" cement). For flexible parts, such as the nitrogen reverse flushing system, spherical joints are used. All heating is electric.

The nitrogen current is divided before the flow meters (f), which in our case are rotameters (range 200-4000 ml/h) with built-on regulating valves, which enable independent control of the gas currents in the two reaction tubes, provided the excess pressure, to be adjusted with the mercury manostat (a), is sufficient (10-15 cm of mercury). Flow meters of the manometer-capillary type are also suitable, provided they are individually adjustable. The pre-purification tube and the reaction tubes are made of quartz and contain a carbon packing. Apparatus and procedure will be further discussed as if the apparatus were a single unit.

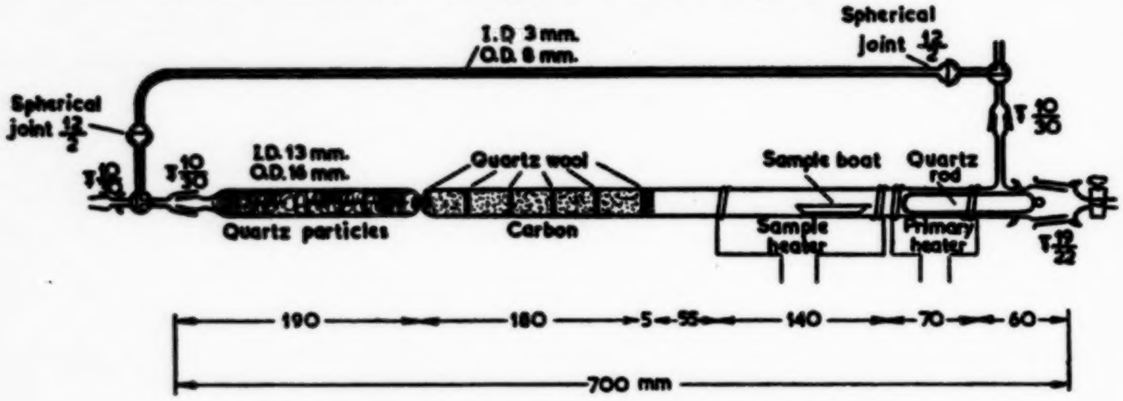


Fig. 2. Reaction tube with reverse flushing system

Fig. 2 shows the reaction tube with packing. The tube has a length of 700 mm, outside diameter 16 mm, inside diameter 13 mm. For a length of 300 mm the quartz tube is surrounded by an electric furnace, which must keep the actual reaction section — length 180 mm — at a uniform and permanent temperature of 1100° C. Nichrome-coiled furnaces were found unsuitable for this purpose; several types were tested for various voltages, but the lifetime was invariably found too short. Satisfactory experience has been gained with a 110 V-230 W platinum-coiled furnace (14 m of platinum wire, 0.45 mm ø, pitch in the centre 2 mm, towards the end 1 mm). The temperature is controlled by means of a variable transformer. Heating up must be done carefully and start at low voltage, owing to the low resistance of the platinum coil at low temperatures. The temperature is recorded by means of a platinum-platinum rhodium thermocouple. The carbon packing (ca 24 ml, ca 10 g) rests on one side against a narrowing and is kept in place by wads of quartz wool, introduced alternately with carbon after each 35 mm of tube packing. This prevents the carbon, after being partly consumed, from chanelling as a whole, but only in sections. The useful life of the carbon packing is thus considerably extended. The hollow exit of the reaction tube is filled with quartz particles. The carbon packing of the pre-purification tube is installed in the same way.

The sample section (l, k) is about 200 mm long. Section (k) is a primary heater (length 70 mm, 160 W-220 V, 6.8 m of Kanthall wire *, ø 0.2 mm, pitch ca 0.4 mm) to prevent backdistilling of the sample. In addition, a quartz rod is slipped into this section to increase the linear nitrogen velocity in this place. Section (l) is the sample heater (length 140 mm, 500 W-220 V, 6.5 m of Kanthall wire, ø 0.35 mm, pitch ca 1 mm). For fixing these coils round the quartz tube see[13]. To ensure a high final temperature (850-900° C) the coils can be insulated with a sindanyo cover. Use of this type of coils guarantees satisfactory control and uniform heating of the sample, particularly when using a variable transformer for the sample heater. After the analysis — when the cover has been removed — this tube section cools rapidly again. The remaining parts of the apparatus serve for purification and oxidation of the carbon monoxide formed, binding of the liberated iodine and absorption of the carbon dioxide. The tubes (o, p and q) are made of Pyrex glass, 16 mm outside ø. Tube (q) ends in a small (standardized) ground joint fitting into the carbon dioxide absorption vessel. The ground joints of the non-permanent parts of the apparatus (o, p, q and r) are greased with vaseline; they are provided with hooks to fix metal spiral springs. All the packings of the various tubes are kept in place and if necessary separated from each other by wads of glass wool.

---

*) In comparison with nichrome, Kanthall wire ensures a far longer life of the coil.

References p. 312.

The outgoing gas current again passes a rotameter. This provides a sensitive indication of the pyrolysis stage, because during the decomposition of the material more gas leaves the apparatus than is fed in. By means of the two rotameters ("inlet" and "exit") the whole analysis process can thus be closely followed, which highly contributes to efficient operation.

REAGENTS

(1) Nitrogen, compressed, preferably chemically pure.
(2) Mercury, need not be pure.
(3) Magnesium perchlorate (Merck, Darmstadt), "Dehydrite" (A. H. Thomas Co., Philadelphia, U.S.A.), or "Anhydrone" (BDH, London).
(4) Soda asbestos ("Zur Elementaranalyse", Merck, Darmstadt), "Ascarite" (A. H. Thomas Co., Philadelphia, U.S.A.), or "Carbosorb" (BDH, London).
(5) Carbon, granulated. Suitable grades were found to be: MPC/AA carbon black (Messrs. Keyser and Mackay, Amsterdam) and Wyex Compact Black (J. M. Huber, Inc. New York, or A. H. Thomas Co., Philadelphia, U.S.A.).
(6) Iodine pentoxide, granulated (for instance "Zur Rauchgasanalyse", Merck, Darmstadt).
(7) Potassium iodide wads, prepared as follows: Soak well-loosened wads in a saturated KI solution. Draw them apart once more and dry at 100° C for 3-4 hours. Before use the wads must be slightly moistened, because completely dry wads transport iodine too quickly. Put on rubber surgical gloves to protect the skin.
(8) Glass wool.
(9) Quartz wool.
(10) "de Khotinsky" cement, hard (Cenco, Chicago, Ill., U.S.A.).

ASSEMBLY OF APPARATUS AND PREPARATORY WORK

Fill the various tubes as shown in Fig. 1. Before installing the carbon packings, dry the carbon at 150-200° C for about 4 hours. During filling with carbon and before each wad of quartz wool is introduced, tap the wall of the quartz tube to prevent chanelling in a later stage. Assemble the apparatus according to Fig. 1. Do not yet connect the sections (n) and (o). Pass a nitrogen current (3000 ml/h) through the apparatus over the carbon packings and bring the furnaces (c and m) slowly to the desired temperature starting at low voltage. After some hours, also bring the iodine pentoxide furnaces (d and p) to operating temperature. A temperature of 175° C was chosen to prevent the iodine pentoxide becoming hydrated. Continue passing nitrogen through the apparatus for another few hours, purge all parts of the apparatus until air-free and in the meantime connect the remaining parts (o, etc.). Pass nitrogen through the carbon packings for at least another 24 hours. Reduce the nitrogen velocity to ca 300 ml/h, and continue purging nitrogen till blank determinations show on an average not more than 0.2 mg of carbon dioxide per hour. This will usually be realized after 24-48 hours. Carry out some determinations with a reference material. The first results may be on the high side, because the hydrogen formed will release oxygen from the carbon mass, but after two or three determinations the theoretical oxygen content will have been reached. Maintain the operating temperature in the apparatus in order always to have it ready in working condition. Moreover, this will extend the useful life of the furnaces and keep the tube packing constantly in good condition.

SAMPLE WEIGHING

Take a quantity of sample varying from 35 mg (for high oxygen contents, >50 %) to 200 mg (for low oxygen contents, <1 %). Weigh solids and non-volatile liquids in platinum or porcelain combustion boats. Weigh volatile liquids in small sample tubes (procedure acc. to GONICK *et al.*[6]). Make these tubes from Pyrex glass, outside ø 4 mm; make two constrictions, 20-40 mm apart, cut the tube in the centre of one of the narrowings and also at a distance of some mm after the second narrowing. Thus a tube is obtained with a funnel at one end. Dip the other end into molten oxygen-free paraffin wax and weigh the tube, placing it vertically in a somewhat wider glass jacket. By means of a 2-ml syringe with a fine needle fill the tube with liquid just up to the constriction. Remove any sample suspended from the funnel with a thin roll of filter paper. Weigh the tube again and seal it quickly with a drop of molten wax. Place the tube in a boat for analysis.

PROCEDURE

Attach a weighed (see below) absorption vessel to the apparatus. Keep the vessel closed. Pass a nitrogen current of about 3000 ml/h in the reverse direction through the reaction tube. Place the boat with sample in the pyrolysis section (l) as far as possible from the furnace and slide the quartz rod (i) into the space between (l) and the opening (h). Close the tube with stopper (j), leaving the cock of the latter open. Purge for another 10 minutes. Close cock (j) and turn the three-way cocks (g and n) into their normal positions. Open the cocks of the absorption vessel (r) and adjust the nitrogen current at 300 ml/h. Connect section (k) direct to 220 V and bring the coil thus to a cherry red. Gradually heat section (l), for instance by increasing the voltage of a variable transformer. Control the pyrolysis in such a way that the decomposition gases are smoothly passed over the carbon section. The start of the pyrolysis is visible on the exit rotameter by an increase in gas rate. This gas rate should not exceed 800 ml/h in the case of high oxygen contents and 2000 ml/h for low oxygen contents (for instance hydrocarbon products).

The pyrolysis of 35-200 mg of material takes at most 40 minutes. After pyrolysis ignite for 15 minutes, the sections (k and l) being a cherry red and covered with the sindanyo cover. Then remove this cover and allow the sections (k and l) to cool. Continue passing nitrogen for 15 minutes and during the last 5-10 minutes increase the flow rate to ca 3000 ml/h to purge the reaction tube and adjacent parts thoroughly. Then close the carbon dioxide absorption vessel and remove it from the apparatus. The apparatus is then ready for another analysis. Clean the absorption vessel thoroughly as follows: remove the grease from the outside of the ground joint with a cotton cloth moistened with ether and from the inside with a piece of cotton wool, also moistened with ether and fixed to a thin metal wire. Wipe the vessel with a cotton cloth moistened with ether and finally with a dry cotton cloth. Suspend the vessel from a rack in a desiccator, which is not completely closed and contains a layer of water (for 15 minutes, to eliminate electrostatic charges). Only then transfer the vessel to the balance case and after 10 minutes weigh it against a tare vessel of the same shape, filled with pumice and lead shot to about the same weight as the absorption vessel. Shortly before weighing just open the cocks of the two vessels to level the pressure inside. Weigh the vessel to the nearest 0.05 mg by a rider weighing. Clean the tare vessel occasionally as described above and keep it in the moist desiccator.

RESULTS

The results obtained in the analysis of a number of pure substances and technical products are collected in Table II. No blank correction was applied; its value (ca 0.07 % of oxygen at 100 mg sample intake) falls within the limits of repeatability, as appears from a series of results for benzoic acid.

Table III shows the results obtained with a number of products with very low oxygen content. The composition of these products was determined by means of accurate macro-analytical methods with accuracies expressed as standard deviations of 0.02 % H, 0.05 % C, 0.03 % S and 0.05 % N, respectively. The underlined figures for hexadecane were found by testing the method of weighing for volatile material in a tube closed with paraffin wax. This procedure therefore does not imply an extra error. Also at these low oxygen contents a blank correction is of little use; its value would be about 0.04 % of oxygen. Part of the variation

TABLE II

RESULTS OBTAINED ON A NUMBER OF PURE SUBSTANCES AND TECHNICAL PRODUCTS (WITHOUT A CORRECTION FOR BLANK)

Substance	Empirical formula or components	Sample intake, mg	Oxygen content, %			Standard deviation, % O
			theoretical	found	mean	
Benzoic acid	$C_7H_6O_2$	40-70	26.21	26.3-25.9-26.1 26.2-26.1-26.0 25.9-26.1-25.6 26.2-25.9-26.1 25.9-25.8-26.4 26.0-26.3-26.4 25.8-26.0-26.1	26.05	0.21
Sulphonal	$C_7H_{16}S_2O_4$	50	28.03	27.9-28.3	28.1	
m.Cl-nitrobenzene	$C_6H_4ClNO_2$	80	20.31	19.8		
Sulphanilic acid	$C_6H_7SO_3N$	40	27.73	28.1-27.5-28.0	27.9	
Succinic acid	$C_4H_6O_4$	35	54.20	54.6-54.1-54.4	54.4	
Dioctyl sulphoxide	$C_{16}H_{34}SO$	100	5.83	6.00-5.73	5.87	
Heptyl-dodecyl-sulphoxide	$C_{19}H_{36}SO$	100	5.12	5.18-5.11	5.15	
Propyl-hexadecyl sulphoxide	$C_{19}H_{40}SO$	100	5.05	5.09-4.77	4.93	
Product A	CHO	70	21.0*	20.6-21.0	20.8	
,, B	CHO	70	21.9*	22.3-22.1	22.2	
,, C	CHSO	70	18.3*	18.6-18.4	18.5	
,, D	CHO	70	19.0*	18.8-18.6	18.7	
,, E	CHSNO	200	1.4*	1.18-1.25	1.22	
,, F	CHSO	60	6.7*	6.87-6.77	6.82	
,, G	CHSO	200	2.0*	2.11-1.99	2.05	

---

* Figure obtained as balance after semi-micro analysis of all other elements (standard deviation 0.05 to 0.2 per cent for each element).

TABLE III

RESULTS OBTAINED ON PRODUCTS WITH VERY LOW OXYGEN CONTENT
(SAMPLE INTAKE 200 mg)

Product	Composition					Oxygen content, found			Standard dev., % O
							mean		
	% H	% C	% S	% N	% total	without correction for blank	without blank correction	with blank correction	
n-Hexadecane	15.13	84.86			99.99	0.04-0.06-0.14 0.07-0.08-0.01 0.07-0.03-0.04 0.10-0.11-0.07	0.07	0.03	0.04
Completely hydrogenated spindle oil	13.12	86.87			99.99	0.09-minus 0.05 0.04-0.08-0.01 0.01-0.10-0.00	0.04	0.00	0.05
Gas oil A	12.84	86.05	0.80		99.69	0.48-0.40	0.44	0.40	
Gas oil B	13.19	86.60	0.17		99.96	0.10	0.10	0.06	
Gas oil C	12.29	85.51	0.26	1.60	99.66	0.51-0.39	0.45	0.41	
Paraffin wax*						0.00-0.03	0.02	-0.02	

* Used when weighing volatile products.

observed in the oxygen figures must be ascribed to inevitable errors of weighing in the collected quantities of carbon dioxide; see "Conclusions and general discussion".

DISCUSSION OF THE ORIGIN OF THE BLANK VALUE

On account of the strong decrease in the blank value after applying the modifications described, the impression seems justified that previous high blank values would have been caused (1) by instability of the iodine pentoxide used and (2) by insufficient purification of the nitrogen by heated copper.

There remains, however, a persistent blank value of about 0.2 mg of carbon dioxide (0.07 mg of oxygen) per analysis and per hour, which value cannot easily be further suppressed. It must be assumed, therefore, that apart from the two factors mentioned above, there is at least one more cause of a blank. Most probably, a chemical reaction occurs between the carbon section and the quartz tube, as a result of which carbon monoxide is formed. It was ascertained from the literature[2, 10] that the reaction $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$ proceeds at temperatures of 1600° C and higher.

To investigate the probability of such a reaction as a cause of the blank at lower temperatures, two reaction tubes were prepared. One (tube A) in the conventional way with 10 grams of carbon, and the other (tube B) with 2 grams of the same carbon (MPC/AA), but carried by quartz grains. The latter packing was prepared by mixing 25 grams of quartz grains (20 to 50 mesh) with a suspension of 2 grams of powdered carbon in toluene, evaporating the toluene and finally drying at 150° C for several hours. In the normal carbon packing (tube A) a quartz area of about 0.01 m^2 — calculated from an internal diameter of the quartz tube of 13 mm and a section length of 180 mm — contacts carbon. Measurement of the surface area of the quartz particles used to prepare the quartz-carbon packing, showed 2.7 m^2 per gram of quartz. This brings the quartz area that contacts carbon in the case of tube B to about 65 m^2. It was to be expected, therefore, that if there should exist a reaction between quartz and carbon, the production of carbon monoxide should be noticeably larger in the case of tube B, when running parallel experiments.

The results of such parallel experiments have been collected in Table IV. Before starting the control of the blank production, both tubes had been conditioned for 165 hours with purified nitrogen at 1100° C. Both tubes were kept continuously heated during the measurements and nitrogen was passed through the reaction section at a constant rate of about 500 ml/h. The temperature shifts were made as rapidly as possible and the next measurements were started as soon as the temperature remained sufficiently constant.

TABLE IV

BLANK PRODUCTION IN A STANDARD REACTION TUBE AT DIFFERENT TEMPERATURES, COMPARED WITH THAT IN A REACTION TUBE WITH A HIGH QUARTZ-CARBON RATIO

Heating time elapsed before observation of the blank, hours	Temp. °C	Blank production in tube A, contg. 10 grams of carbon (standard filling)			Blank production in tube B, contg. 25 grams of quartz + 2 grams of carbon		
		carbon dioxide		calculated as oxygen mg/h per gram carbon	carbon dioxide		calculated as oxygen mg/h per gram carbon
		observed during ... hours	mg		observed during ... hours	mg	
165	1100	1½	0.25	0.006	1½	0.35	0.04
170	1100	16	3.15	0.007	16	3.80	0.05
190	900	6	1.25	0.008	6	0.00	0.00
200	1000	16	2.95	0.007	16	0.10	0.005
220	1100	6	1.40	0.008	6	1.30	0.04
230	1200	16	22.10	0.050	16	35.65	0.405
250	1300	6	25.45	0.154	6	37.55	1,140
260	1200	16	11.70	0.027	16	13.65	0.165
280	1150	70	11.75	0.006	70	6.55	0.015
360	1100	6	1.00	0.006	6	0.15	0.005
370	1000	16	1.80	0.004	16	0.00	0.000

References p. 312.

It may be derived from Table IV that the quartz-carbon reaction perceptibly starts at 1100° C under the severe conditions of tube B. In the actual reaction tube A, however, no noticeable reaction takes place until the temperature is 1200° C. Hence the conclusion was drawn that, although a reaction between quartz and carbon can proceed at 1100° C, this reaction is not primarily responsible for the carbon monoxide evolution in the standard reaction tube at a temperature of as low as 1100° C. As there even remains a larger carbon monoxide production in tube A than in tube B at temperatures below 1100° C, the main reason for the blank production at 1100° C seems a very slow removal of oxygen, strongly retained by (adsorbed to) the carbon. It is very probable that chemisorbed oxygen, tightly bound to the carbon[5, 12], plays a part here.

The conception of oxygen adsorbed to the carbon, either physically or chemically, is in agreement with the findings of WALTON *et al.*[15]. In their very accurate determination of oxygen in organic compounds these authors apply hydrogen to bring a fresh carbon section rapidly into condition. They found that, for this purpose, hydrogen compared favourably with helium as it shortens the conditioning period from one to two weeks to only 24 hours. The blank value obtained in this way is extremely low (0.002 mg of oxygen per analysis, determined colorimetrically as carbon monoxide with the "National Bureau of Standards' colorimetric indicating gel").

Following WALTON's suggestion, we filled a reaction tube (tube C) in the normal way and conditioned it at 1100° C with nitrogen for about 48 hours. After that, the tube was flushed with hydrogen at the same rate. In an attempt to investigate whether a zero blank value at 1100° C could be attained, this flushing was carried out at 1250° C during about 50 hours. Control of the carbon monoxide evolution gave a picture as shown in Table V. When changing from nitrogen to hydrogen and vice versa, a waiting period of 4 hours was applied to fill the complete apparatus with the new gas. In the case of hydrogen measurements the absorption vessels for carbon dioxide had previously been filled with hydrogen.

The figures show a twenty-fold increase of the carbon monoxide evolution on replacing the nitrogen stream by hydrogen. Subsequently, a gradual decrease was observed in the course of 50 hours' purging with hydrogen and thereafter the production remained three times as high as that observed when turning back from hydrogen to nitrogen at 1250° C. A final blank with nitrogen at 1100° C was obtained of about 0.02 mg of oxygen per hour. Although not completely gone, this blank value is considerably lower than the normal working blank of about 0.07 mg of oxygen per hour.

However, anomalous results for benzoic acid were obtained in this pretreated reaction tube. Values, low by four to six per cent relative were found. In the course of these determinations the blank suddenly appeared to have arrived at the old working value of about 0.07 mg of oxygen per hour. A good result

TABLE V

EFFECT OF PURGING THE REACTION TUBE WITH HYDROGEN (TUBE C)

Heating time elapsed before observation of the blank, hours	Temp. °C	Purge gas	Blank production		
			carbon dioxide		calculated as oxygen mg/h
			observed during . . . hours	mg	
48	1100	nitrogen	16	3.05	0.07
66	1250	,,	1½	20.25	4.90
68	1250	,,	1½	6.00	1.45
70	1250	,,	1½	5.25	1.27
72	1250	,,	1½	4.85	1.17
90	1250	,,	1½	3.05	0.73
92	1250	,,	1½	2.95	0.71
98	1250	hydrogen	1½	61.15	14.80
100	1250	,,	1½	37.85	8.90
102	1250	,,	48	not recorded	—
150	1250	,,	1½	6.25	1.49
156	1250	nitrogen	1½	2.05	0.50
177	1100	,,	1½	0.10	0.02
183	1100	hydrogen	1½	0.05	0.01
189	1100	nitrogen	16	0.70	0.02

for benzoic acid was obtained after the uncontrolled pyrolysis of about one gram of the acid, but this improvement was only temporary as subsequent analyses of benzoic acid again showed a deficit of about four per cent relative. The blank value proved stationary at the previous working value (0.07 mg of oxygen/h). Contrary to benzoic acid, a large number of different routine samples low in oxygen content could satisfactorily be analyzed in the pretreated reaction tube; complete agreement was obtained with the values found in a freshly filled and normally treated reaction tube.

Our original impression, gained from the above experiments, was to suppose a slight but perceptible retention of oxygen or carbon monoxide in the reaction section of about four per cent of the quantity passed. This should be attributed to a state of excessive undersaturation to which the carbon packing might have arrived as a result of the purging with hydrogen at 1250° C.

However, this supposition was crossed by the observation of a strong attack of the carbon packing when the apparatus was dismantled. A photograph of a cross section near the centre of the quartz tube is given as Fig. 3.

All pores between the carbon particles were filled with a snow-white sponge-like deposit. This white deposit extended from the centre in both directions of the tube with an accumulation in the exit part of the carbon section, where the deposit was of a cocoon-like aspect. Moreover, a roll of platinum gauze inserted at the

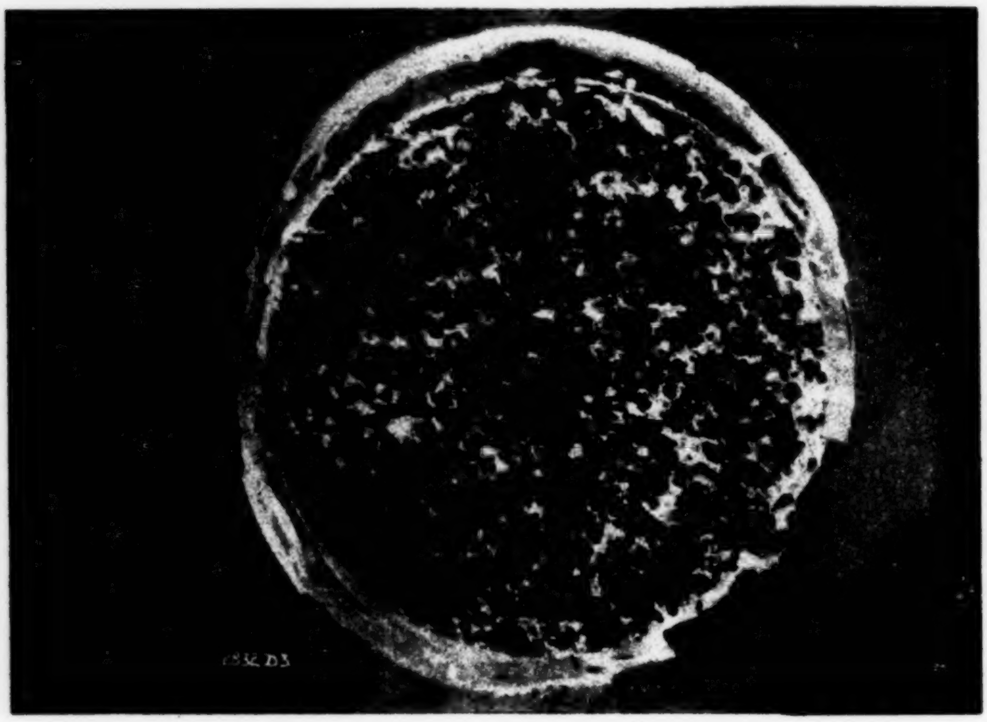


Fig. 3. Cross section near the centre of tube C, after excessive purging with hydrogen at 1250° C.

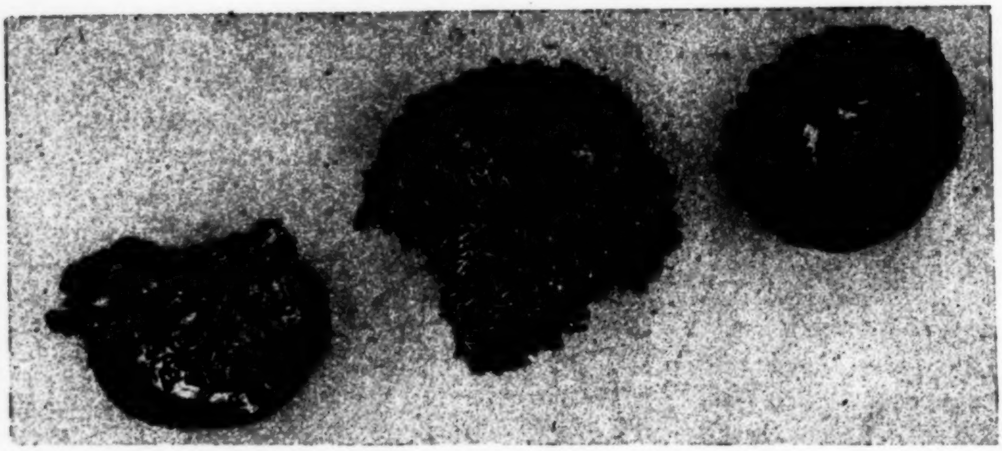


Fig. 4. Pieces of platinum gauze recovered from reaction tube C, after excessive purging with hydrogen at 1250° C.

References p. 312.

front of the carbon packing in an attempt to avoid the rapid clogging of the carbon by inorganic material from residual petroleum products in future determinations (see later) — which gauze had been inserted already at the start of the above experiments — proved strongly disintegrated and partly molten. A photograph of pieces of the platinum gauze recovered from the reaction tube C after the above experiments has been included as Fig. 4.

As the highest temperature obtained in the furnace was about 1300° C and the melting point of platinum is 1775° C, it was evident that we had to deal with a melting-point lowering of the platinum by a foreign compound. A literature search showed both the possibility of a reaction $SiO_2 + H_2 \rightarrow SiO + H_2O$, which already proceeds at temperatures as low as 1200° C, and of an attack of platinum by silicon monoxide[7]. All conditions were fulfilled for this reaction in our experiments and the transport of silicon monoxide in a vapour state should be responsible for the attack of the platinum, during the purging of the reaction tube with hydrogen for 48 hours. This purging was achieved in a reverse direction — thus in the direction of the platinum — in order to prevent spoiling of the iodine pentoxide section (p).

Chemical analysis of the deposit observed in the reaction tube (Fig. 3), after powdering and burning off the carbon, showed about 80 per cent of silicon dioxide (probably the visible white deposit) and about 20 per cent of material non-soluble in melting sodium hydroxide (not further investigated but probably the black silicon monoxide or silicon carbide). The situation of silicon dioxide between the carbon particles, although somewhat strange in the hottest part of the reaction tube, may have proceeded via silicon monoxide, which is known[7] to partly disproportionate on cooling according to: $2SiO \rightarrow SiO_2 + Si$.

An inspection of the reaction sections of the preceding tubes A and B also showed white cocoon-like deposits, comparable to that obtained with hydrogen in tube C. A photograph of a cross section of reaction tube A near the exit end of the carbon section is included as Fig. 5. In the light of the above reaction between quartz and hydrogen the following mechanism for the quartz-carbon reaction might be expected:

$$\begin{array}{ll} 2SiO_2 + 2C & \rightarrow 2SiO + 2CO \\ 2SiO & \rightarrow SiO_2 + Si \text{ (in cooler parts)} \\ Si + C & \rightarrow SiC \\ \hline 2SiO_2 + 3C & \rightarrow SiO_2 + SiC + 2CO \end{array}$$

The resulting reaction quantitatively compares with the reaction $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$, with the difference only that the transport of silicon dioxide observed can be explained from the above intermediate stages.

It is obvious from the above that the excessive carbon monoxide production at 1250° C in tube C during the purging periods with hydrogen does not neces-

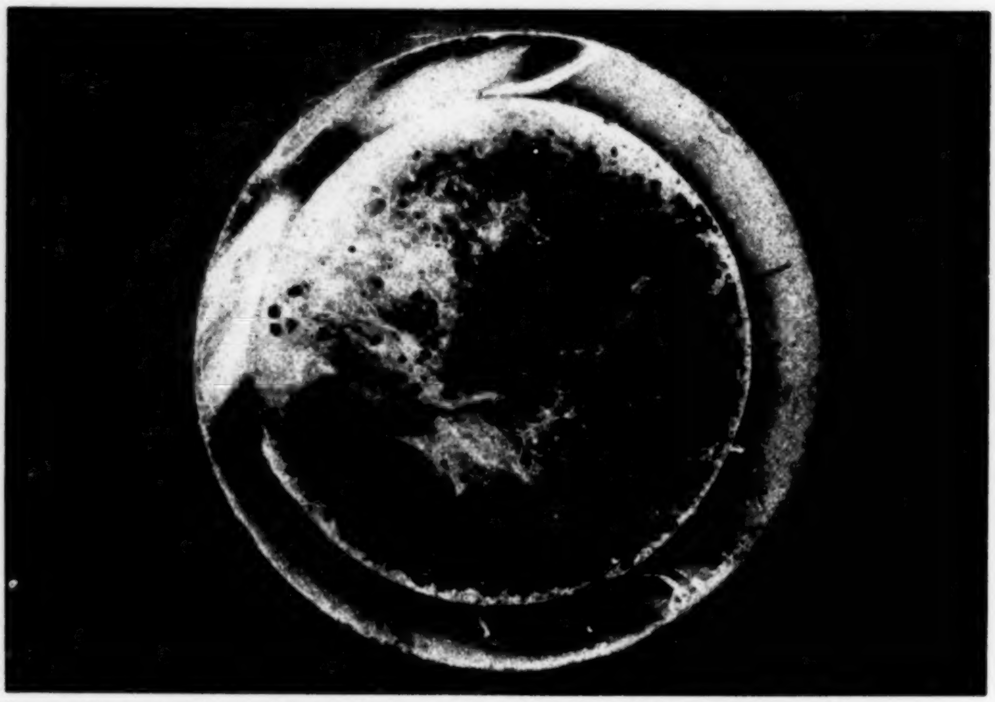


Fig. 5. Cross section of tube A near the exit end of the carbon section.

sarily originate from the removal of adsorbed oxygen from the carbon by hydrogen, alone; the formation of water vapour by the reduction of quartz by hydrogen and subsequent conversion of the water by the carbon will have appreciably contributed to the total carbon monoxide production. In the second place it became obvious that the low results for benzoic acid were not necessarily caused by a state of undersaturation of the carbon, but simply due to the serious inclusion of the carbon by silicon dioxide (Fig. 3) and the covering of the carbon with silicon monoxide and/or silicon carbide. Accepting this, compounds low in oxygen content could give up all their oxygen since in any part of the reaction tube there would be sufficient carbon to convert the small quantity of oxygen.

It is evident that, if a potency of the carbon packing exists to retain and give off oxygen (carbon monoxide), this would seriously hamper the accurate determination of oxygen. A situation could develop comparable to that existing in the determination of carbon and hydrogen, where lead peroxide hampers the accurate determination of the hydrogen content of an organic compound when changing from a low hydrogen content to a high one and vice versa. Consequently, in the case of oxygen determinations, oxygen (carbon monoxide) could be retained by the carbon when passing from low oxygen contents to high ones and vice versa. Although this was never closely investigated, we believe to have now and then observed such a behaviour in routine determinations.

To investigate the existence and significance of such a potency of the carbon section to retain carbon monoxide, final experiments were made with two quartz tubes D and E filled in a similar way as the tubes A and B of Table IV, with MPC/AA carbon black. The tubes D and E were brought to such a state that undersaturation at 1100° C might be expected and then carbon monoxide was fed to both tubes and the retention controlled. Undersaturation was achieved by purging with nitrogen at 1300° C. This was preferred to purging with hydrogen at 1100° C to avoid difficulties as met in the preceding hydrogen experiments (tube C) due to the extreme iodine development in purifying the hydrogen in the carbon-iodine pentoxide train (Fig. 1, c, d, e). The reaction tubes — before heating them to 1300° C — were purged when cold with nitrogen during 70 hours. The picture of the carbon monoxide production of both tubes is given in Table VI. After 124 hours' purging with nitrogen at 1300° C, the 1100°-blank value proved sufficiently low.

Besides, it is interesting to note that the total oxygen evolution in the standard reaction tube during the heating period of 130 hours is only a portion of the quantity that may be expected on the basis of the literature for an MPC grade carbon black (3 to 4 wt %[12]).Our total oxygen evolution in the case of tube D including the 5 hours' heating period from room temperature to 1300° C is only about 200 mg or 2 % of the carbon weight. This quantity does not include oxygen possibly removed by the nitrogen at room temperature, but on the other hand it does include the carbon monoxide produced by the reaction carbon-quartz at 1300° C. Thus, the possibility remains for enough oxygen to be slowly removed from the carbon at 1100° C on prolonged heating.

Table VII shows the course of the feeding and recovery of carbon monoxide in both tubes. For the latter experiments a suitable source of carbon monoxide of about 10 mg per hour was obtained by starting from bomb nitrogen known to contain some oxygen and feeding this mixture into the apparatus while the iodine pentoxide section (Fig. 1, d) was eliminated. To eliminate variations in the carbon monoxide content of the gas stream during the experiments, the actual quantity of carbon monoxide fed into a reaction tube was checked simultaneously by passing an equal quantity of the gas through the parallel apparatus in such a way that not the carbon section of the second apparatus was passed but only the reversible flushing system (thus, directly from (g) towards (n) and then via (o) etc.). During each experiment the reaction tube not participating was kept closed. To avoid irregularities in the measurement of the quantities of impure nitrogen, all measurements of the gas velocities were made against one and the same rotameter situated at the exit end of the apparatus. The quantities of carbon monoxide were finally determined in the usual way by weighing as carbon dioxide after oxidation by the iodine pentoxide sections (p).

In Table VII the figures between brackets represent checks on the adequate control of the parallel streams of the nitrogen-carbon monoxide mixture.

TABLE VI

RECORD OF THE BLANK PRODUCTION IN TWO REACTION TUBES (D AND E) SIMILAR TO A AND B (TABLE IV); DIRECT HEATING TO 1300° C

Heating time elapsed before observation of the blank, hours	Temp. °C	Blank production in tube D, contg. 10 grams of carbon (standard filling)			Blank production in tube E, contg. 25 grams of quartz + 2 grams of carbon		
		carbon dioxide		calculated as oxygen mg/h	carbon dioxide		calculated as oxygen mg/h
		observed during . . . hours	mg		observed during . . . hours	mg	
0	20-1300	5	368.05	26.8	5	98.45	7.2
5	1300	16½	40.20	0.88	16½	44.00	0.97
22	1300	8½	8.00	0.34	8½	12.75	0.54
31	1300	17	14.85	0.32	17	25.90	0.55
100	1300	6½	8.85	0.49	6½	10.00	0.56
124	1300	6	6.65	0.40	6	7.40	0.45
135	1100	15½	1.10	0.03	15½	0.70	0.02

TABLE VII

DETERMINATION OF THE QUANTITIES OF CO THAT CAN BE RETAINED BY CARBON IN THE EXCESSIVELY EXHAUSTED CARBON SECTIONS D AND E FROM TABLE VI

Tube D, contg. 10 grams of carbon (standard filling)					Tube E, contg. 25 grams of quartz + 2 grams of carbon		
Quantity of CO fed in, expressed as mg CO_2		Quantity of CO (expressed as mg CO_2) recovered at			Quantity of CO fed in, expressed as mg CO_2		Quantity of CO (expressed as mg CO_2) recovered at 1100° C
		900°	1000°	1100°			
13.90				13.00	14.70		14.70
	(14.55)					(14.60)	
14.95				14.50	15.00		14.45
39.55				38.70			
	(58.45)					(58.10)	
15.70				15.60	38.75		38.50
	15.70		15.65				
16.30				16.30			
	14.50	14.90					
16.75				17.00			
117.15				115.10	68.45		67.65
Retained: 2.05 mg CO_2, corresponding to 0.75 mg of oxygen					Retained: 0.80 mg CO_2, corresponding to 0.29 mg of oxygen		

References p. 312.

The results of Table VII do not allow an explicit conclusion; only indications are obtained for a slight loss of carbon monoxide in tube D. This loss, however, proves to be of such low order and is so rapidly abolished that the persisting low results previously found for benzoic acid (in tube C, after purging with hydrogen at 1250° C) should not be attributed to the preceding excessive removal of oxygen from the carbon, but to the attack of the carbon as shown in Fig. 3.

CONCLUSIONS AND GENERAL DISCUSSION

In the above, the following sources of error in the direct determination of oxygen came up for discussion:

1. Factors contributing to a direct blank value, *i.e.*, a blank to be observed on running blank determinations.

a) *instability of the iodine pentoxide reagent*, resulting in a liberation of iodine. The magnitude of this factor will depend upon the quality of the preparation used, but any interference of this kind is eliminated by replacing the volumetric iodine finish by a gravimetric carbon dioxide finish.

b) *insufficient purification of the transport gas.* Although the effect of the modified purification system was not controlled separately, it is felt that a purification similar to the process in the reaction tube is a real improvement.

As a result of the above two modifications, the direct blank in our case was reduced to about 0.2 mg of carbon dioxide per analysis (0.14 per cent of oxygen by a 50 mg sample intake). This figure compares favourably with that formerly obtained employing the volumetric iodine finish and purification of the transport gas over heated copper (0.7 per cent of oxygen at a 50 mg sample intake).

c) *a reaction between carbon and quartz* to give carbon monoxide. It was shown that this reaction at 1100° C does not seriously contribute to the remaining blank. The reaction was shown to proceed, however, and a possible reaction mechanism could be derived which accounts for a white silica deposit observed in reaction tubes, that were temporarily strongly heated.

d) *a slow removal of oxygen*, firmly retained by the carbon by physical adsorption or chemisorption. This is accepted as the main cause of the remaining direct blank.

Besides the factors mentioned above, a few more factors of a latent character exist, *viz.*:

2. Factors, not observed on running blank determinations, but interfering in the actual determination, particularly in that of compounds with a low oxygen content.

e) *unwarranted iodine liberation*, caused by reduction of iodine pentoxide by the hydrogen originating from the pyrolysis of the organic compound. Experience with the volumetric iodine finish showed apparent oxygen contents up to 0.6 per cent after subtraction of the direct blank, for substances that were practically free from oxygen. Following the gravimetric carbon dioxide finish no interference of this kind was observed and satisfactory results were obtained without applying a blank correction, even when large sample intakes were employed.

f) *removal of oxygen*, firmly retained (adsorbed) by the carbon, *by hydrogen from the pyrolysis gases*. It is known from the literatvre[15] that hydrogen as a purge gas considerably aids in rapidly establishing a low blank in freshly filled reaction tubes. Since the slow removal of oxygen from the carbon packing (factor 1, d) is recognized as the important source of the blank, hydrogen from the pyrolysis gases may be expected seriously to intensify this removal during an actual analysis.

g) *retention by and subsequent slow removal from the carbon packing of oxygen* (carbon monoxide). This is a consequence of the preceding considerations d and f, when supposing a state of undersaturation at which the carbon packing may arrive after excessive purging or frequent analyses of hydrocarbons. Although indications were obtained as to losses of carbon monoxide in severely pretreated reaction tubes, these losses proved to be so small as to cause only insignificant interference in subsequent oxygen determinations.

h) *reaction between quartz and hydrogen*, resulting in a production of carbon monoxide. This was shown to proceed at 1250° C, during purging experiments with hydrogen at that temperature. Although this effect at 1100° C was not investigated, an interference of this kind by the hydrogen from the pyrolysis gases should be considered potentially present.

The interference by factors f and h, although not exactly known, is small enough for results to be reliable under normal working conditions, even for substances with a very low oxygen content (the precision for the latter type of compounds lies within 0.15 per cent of oxygen). Hence it was concluded that removal of the last traces of oxygen remaining adsorbed to the carbon is not imperative for our present purpose, the less so as a further improvement of the accuracy of the determination will primarily be impaired by the error in the weighings of the carbon dioxide absorption vessel. A large number of determinations showed a repeatability — representing the greatest difference between results of several weighings of the same vessel — for this kind of weighing of 0.3 mg. It is evident that the accuracy for very low oxygen contents (*e.g.*, traces in hydrocarbon oils) could be improved by maintaining a large sample intake and by applying micro-scale weighings for the quantity of carbon dioxide evolved, using absorption vessels of the Pregl or Abrahamczik type. This procedure was not yet checked, but it may be well to remember that errors might be introduced in that case, due to the liberation of small quantities of oxygen from the carbon by the relatively large amount of hydrogen from the pyrolysis gases. Previous purging of the reaction tube with hydrogen at 1100° C will then probably become inevitable.

No doubt, the amount of oxygen held by the carbon either physically or chemically will depend on the way in which the carbon is prepared. It is to be expected that adequate preparation and storage of the carbon (*e.g.*, with exclusion of air) will greatly reduce adsorption and desorption phenomena.

The "apparatus and procedure" described have been in regular use for about two years and good results have been obtained for ash-free organic compounds of widely varying character. With a good working scheme and with the dual apparatus 10 to 12 analyses can be made by one man in an eight-hour working day. Products with inorganic constituents, such as residual petroleum products, give rise to clogging of the carbon packing in the long run. The entrance part of the carbon turns grey by attack and becomes stone-hard. This clogging was temporarily remedied by poking the stony part with a firm piece of iron wire. A satisfactory solution of this evil has not yet been found; a roll of platinum gauze installed at the entrance of the carbon section did not meet expectations. Due to the above attack the life of a tube packing has hitherto been limited.

The authors wish to thank the Management of the Koninklijke/Shell-Laboratorium for their permission to publish this paper, and Messrs. J. D. KOMMER, J. M. RELLAGE and D. VADER for their many helpful suggestions. The authors are likewise indebted to Dr. G. C. A. SCHUIT for the valuable discussion of the character of carbons.

SUMMARY

Experience with the SCHÜTZE carbon reduction method in the UNTERZAUCHER modification showed (1) an inconveniently high blank value and (2) the necessity of an extra correction in the analysis of substances low in oxygen content (*e.g.*, hydrocarbon oils). These drawbacks could be eliminated by changing the volumetric iodine finish to a gravimetric carbon dioxide one and intensifying the purification of the transport gas. Although a blank remains, it is sufficiently small not to interfere with routine determinations; its influence on the results varies from 0.2 to 0.04 per cent of oxygen when sample intakes from 35 to 200 mg are employed. Some more factors governing the accuracy of the method are discussed.

RÉSUMÉ

D'après l'expérience obtenue de la méthode de dosage de l'oxygène de SCHÜTZE et modifiée par UNTERZAUCHER celle-ci présente deux inconvénients: (1) il y a un „blanc" anormalement élevé et (2) il est nécessaire d'introduire une correction spéciale dans l'analyse de substances ayant une basse teneur en oxygène (p. ex. les huiles à base d'hydrocarbures). Ces inconvénients ont été éliminés en remplaçant le dosage final par titrage volumétrique de l'iode, par la détermination gravimétrique du gaz carbonique et en purifiant davantage le gaz de transport. Bien qu'il y ait toujours un „blanc", celui-ci est suffisamment faible pour ne pas donner lieu à des difficultés dans des dosages en série; son influence sur les résultats varie de 0.2 à 0.04% d'oxygène pour des échantillons de 35 à 200 mg. Le blanc semble être dû en grande partie à une libération lente d'oxygène adsorbé par le carbone. D'autres facteurs influençant la précision de la méthode sont discutés.

References p. 312.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfahrung mit der SCHÜTZE-UNTERZAUCHER'schen Methode zur Bestimmung von Sauerstoff hat gezeigt (1) dass man einen ungünstig hohen Blindwert findet und (2) dass die Ergebnisse bei der Analyse von sauerstoffarmen Substanzen (wie z.B. Kohlenwasserstofföle) immer eine Sonderkorrektion benötigen. Diese Nachteile können vermieden werden wenn die jodometrische Bestimmung am Ende des Versuches durch eine gravimetrische Kohlendioxydbestimmung ersetzt und das Transportgas besser gereinigt wird. Obwohl in der Bestimmung immer noch ein Blindwert gefunden wird, ist dieser so gering dass er bei Reihenbestimmungen nich stört; sein Einfluss auf die Ergebnisse beträgt von 0.2 zu 0.04% Sauerstoff für Einwaagen von 35 zu 200 mg. Langsame Entfernung von adsorbiertem Sauerstoff aus der Kohlepackung ist als die wichtigste Ursache des Blindwertes zu betrachten. Andere Faktoren, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen, werden erörtert.

REFERENCES

[1] V. A. ALUISE, R. T. HALL, F. C. STAATS AND W. W. BECKER, *Anal. Chemi.*, 19 (1947) 347.
[2] K. ARNDT AND E. HAUSMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215 (1933) 66.
[3] R. BERRET AND P. POIRIER, *Bull. soc. chim. France*, 16 (1949) D 539.
[4] R. A. DINERSTEIN AND R. W. KLIPP, *Anal. Chemi.*, 21 (1949) 545.
[5] P. H. EMMETT, *Chem. Reviews*, 43 (1948) 69.
[6] H. GONICK, D. D. TUNNICLIFF, E. D. PETERS, L. LYKKEN AND V. ZAHN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 677.
[7] G. GRUBE AND H. SPEIDEL, *Z. Elektrochem.*, 53 (1949) 339.
[8] W. KIRSTEN, *Mikrochem.*, 34 (1949) 151.
[9] G. MEYER AND A. SLOOFF, *Rec. trav. chim.*, 54 (1935) 800.
[10] O. RUFF, *Trans. Electrochem. Soc.*, 68 (1935) 23 pp.
[11] M. SCHÜTZE, *Z. anal. Chem.*, 118 (1939) 241.
[12] W. R. SMITH AND W. D. SCHAEFFER, *Proc. 2nd Rubber Technol. Conf. (London)*, 1948, 403.
[13] D. D. TUNNICLIFF, E. D. PETERS, L. LYKKEN AND F. D. TUEMMLER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 710.
[14] J. UNTERZAUCHER, *Ber.*, 73B (1940) 391.
[15] W. W. WALTON, F. W. MCCULLOCH AND W. H. SMITH, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 40 (1948) 443.
[16] W. ZIMMERMANN, *Z. anal. Chem.*, 118 (1939) 258.

Received September 23rd, 1950

BESTIMMUNG VON ZINK UND MAGNESIUM IN VULKANISIERTEN GUMMIMISCHUNGEN

von

HORST FREY

Veith-Gummiwerke A.G., Höchst/Odw. (Deutschland)

In dem Bestreben, die quantitative Analyse von Zink und Magnesium in vulkanisierten Gummimischungen möglichst schnell, dabei aber mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen, bestimmen wir Zink als Anthranilat gewichtsanalytisch[1, 2], und das Magnesium wird im Filtrat der Zinkanalyse mit Thiazolgelb colorimetriert[7-10].

Beide Bestimmungen sollen in eisensalzfreier Lösung durchgeführt werden. Da aber die in der Gummifabrikation verwendeten Chemikalien teilweise Eisenverunreinigungen enthalten, ist es nötig, vor der Zinkbestimmung das Eisen zu entfernen. Dies geschieht mittels Cupferron[3, 4]. **Fresenius**[3] hat die Möglichkeit der Trennung dreiwertigen Eisens von Zink mit diesem Reagenz bestätigt.

Cimermann und Wenger[5], wie auch **Prodinger**[6], haben berichtet, dass man bei der Zinkanalyse mit Anthranilsäure, wie **Funk und Ditt**[1] sie vorgeschlagen haben, zu hohe Werte bekommt. Diese Feststellung können wir bestätigen. **Funk**[2] hat die Methode dann etwas abgeändert, und mit dieser neuen Arbeitsweise bekommt man zufriedenstellende Resultate.

Über die colorimetrische Bestimmung des Magnesiums mit Thiazolgelb, die **Kolthoff**[7] erstmalig mitteilte, ist schon sehr viel geschrieben worden, so dass es uns überflüssig erscheint, an dieser Stelle auf die Geschichte dieser Methode einzugehen. Erwähnen wollen wir jedoch, dass **Urbach und Baril**[8] und später **Ginsberg**[9] sehr eingehend über das Verfahren berichtet haben. Bei seiner Anwendung in der Kautschukanalyse haben wir uns mit gutem Erfolg im wesentlichen an die Arbeitsweise von **Pieters, Hanssen und Geurts**[10] gehalten. So arbeiten auch wir bei einem Überschuss an Calcium, welches die rote Färbung bekanntlich etwas vertieft, dabei aber ein konstantes Maximum erreicht.

Bei der Abtrennung des Eisens mittels Cupferron und bei der darauffolgenden Zinkfällung mit Anthranilsäure soll man mit möglichst geringem Reagensüberschuss arbeiten.

Die hier vorgeschlagene Arbeitsweise rechtfertigt keine Bedenken hinsichtlich des Mitreissens von Magnesium bei den vorangehenden Fällungen[11], wie unsere Ergebnisse zeigen.

Literatur S. 316.

Arbeitsweise

Reagenzien: Schwefelsäure 1.84, 1 : 1 mit dest. Wasser
Schwefelsäure, etwa $^{1}/_{2}$ *N*
Äthylalkohol, denaturiert
Calciumsulfatlösung, kalt gesättigt
Glycerin
Stärkelösung, wässrig, 20 g/l (filtrieren !)
Thiazolgelblösung, genau 1 g/l
Natronlauge, 2 *N*
Natronlauge, 1 *N*
Natriumanthranilatlösung:
3 g Anthranilsäure werden in 22 ml 1 *N* Natronlauge gelöst, filtriert und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Lösung soll schwach sauer reagieren. Wir empfehlen, immer frische Lösungen zu benutzen.
Cupferronlösung (Phenylnitrosohydroxylamin, (Ammoniumsalz): 5%ige wässrige Lösung.

Apparatur: Lange-Colorimeter oder andere photoelektrische Colorimeter.

Eine in kleine Stückchen zerschnittene Probe des Vulkanisates (Kantenlänge der Stückchen 2 bis 4 mm) von etwa zwei Gramm wird analytisch genau in einen Porzellantiegel eingewogen und mit grosser Sorgfalt auf folgende Weise verascht:

Man bringt den Tiegel in die Mitte eines elektrischen Muffelofens bei einer Temperatur von 300 bis 350° C. Nach einer halben Stunde leitet man eine Erhöhung der Ofentemperatur ein, so dass diese nach einer weiteren halben Stunde 450° C beträgt. Ist diese Temperatur erreicht, so lässt man die Ofentür einen Spalt von etwa 1 cm geöffnet. Man belässt die Probe mindestens zwei Stunden in diesem Zustand. Dann beginnt man eine weitere Temperaturerhöhung bis zu 550° C. Man schliesst daraufhin den Ofen und sieht nach einer Stunde nach, ob der im Tiegel befindliche Russ verbrannt ist. Nur wenn man sich überzeugt hat, dass die Probe frei von Russ ist, kann man sie aus dem Ofen herausnehmen und in einen Exsiccator stellen, um sie später zur Wägung zu bringen. Andernfalls setzt man die Behandlung bei 550° C fort. Man darf dann vorsichtig bis 600°C weitererhitzen. Die Asche soll aber nicht länger als zwanzig Minuten dieser Temperatur ausgesetzt sein.

Einen genau eingewogenen Teil des Glührückstandes, etwa 0.1 bis 0.2 g (oder etwas mehr oder weniger, je nachdem, wieviel unlöslicher Rückstand in Form von Kaolin, Schwerspat usw. in der Asche enthalten ist), bringt man in ein 250 ml- Becherglas, benetzt mit destilliertem Wasser und fügt dann langsam und vorsichtig 6-8 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure zu. Nach mehrmaligem leichtem Umschwenken raucht man auf dem Sandbade zur Trockne ab. Nach dem Abkühlen gibt man etwa 60 ml destilliertes Wasser zu und ausserdem 1 ml etwa $^{1}/_{2}$ *N* Schwefelsäure. Man erwärmt, und falls am Boden des Glases eine Kruste unlöslichen Rückstandes festsitzt, so löst man diese vorsichtig mit einem Gummiwischer (der, wenn er neu sein sollte, erst in verdünnter Salzsäure ausgekocht werden muss) ab. Man kocht zwei Minuten, lässt eine Viertelstunde stehen, filtriert durch Blaubandfilter und wäscht mehrmals gründlich mit warmem Wasser. Trotzdem soll das Volumen des Filtrates dann nicht mehr als 80 ml betragen.

ABTRENNUNG DES EISENS

Die Lösung wird mit zwei Tropfen 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) versetzt und 3 Minuten gekocht. Darauf kühlt man auf 30° C herunter und lässt aus einer Pipette eine 5 %ige Cupferron-Lösung von gleicher Temperatur in die Lösung eintropfen. Dabei nimmt man die Pipette in die linke Hand, während man das Becherglas mit der Analysen-Lösung mit der rechten Hand leicht und gleichmässig umschwenkt.

Literatur S. 316.

In der Regel braucht man nur mehrere Tropfen Cupferron-Lösung. Tritt bei Zugabe der ersten 2-3 Tropfen Reagenzlösung nur eine helle, gelblich-weisse Trübung auf, so ist die Reagenzzugabe zu beenden. Grösserer Überschuss ist in jedem Falle zu vermeiden. Man setzt das Umschwenken noch einige Minuten fort. Die Verwendung eines mechanischen Rührers ist von Vorteil, aber nicht unbedingt notwendig. Grössere Kristallklumpen, die sich während des Umschwenkens gelegentlich bilden, zerdrückt man hernach wieder mit einem abgeflachten Glasstab.

Die Fällung wird nach 10 Minuten durch ein Blaubandfilter filtriert und zuerst mit destilliertem Wasser, welches mit verdünnter Schwefelsäure leicht angesäuert ist, ausgewaschen. Schliesslich wäscht man mit destilliertem Wasser noch etwas nach.

ZINKBESTIMMUNG

Diese kann man gleich anschliessend im Filtrat durchführen. Die Lösung wird mit etwa 1 *N* Natronlauge, die man unter ständigem Umrühren aus einer Bürette zufliessen lässt, annähernd neutralisiert (keine inneren Indikatoren verwenden !). Man arbeitet zweckmässig mit Merck's Universalindikatorpapier; dieses soll tiefgelb gefärbt werden (etwa pH 5). Die Lösung muss klar sein.

Man erwärmt darauf auf 50° C und lässt aus einer Pipette Natriumanthranilatlösung mit derselben Temperatur in der gleichen Weise zufliessen, wie dies für die Eisenfällung mit Cupferron bereits beschrieben wurde. Die Fällung wird 20 Minuten stehengelassen und in dieser Zeit ab und zu leicht umgerührt. Nach dem Abkühlen vergewissert man sich, ob die Fällung quantitativ war, indem man noch etwas Reagenzlösung zugibt und beobachtet, ob sich innerhalb der nächsten 10 Minuten noch neuer Niederschlag bildet. Die Fällung wird mit mässiger Geschwindigkeit in eine vorbereitete G 3-Glasfritte gesaugt und kurz mit einer kleinen Menge 10fach verdünnter, kalter Reagenzlösung und schliesslich mit 5 ml Äthylalkohol gewaschen.

Fritte mit Niederschlag werden bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Die Fehlerbreite beträgt ± 3 %.

MAGNESIUMBESTIMMUNG

Der Inhalt der Saugflasche, der kein grösseres Volumen als 150-200 ml einnehmen soll, wird vorsichtig quantitativ in einen 250 ml-Messkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung soll klar sein. Zur Magnesiumbestimmung entnimmt man je nach der vorhandenen Magnesiummenge 5, 10 oder 25 ml, bringt diese in einen 100 ml-Messkolben und gibt nacheinander

5 ml Ca-Lösung
10 ml Glycerin
10 ml Stärkelösung
10 ml Titangelblösung
10 ml 2 *N* Natronlauge

TABELLE I

EINIGE RESULTATE ANALYSIERTER MISCHUNGEN

Rezeptwert %		gefunden %	
ZnO	10.0	10.1	9.7
MgO	9.8	9.9	9.6
ZnO	6.0	6.2	6.0
MgO	4.6	4.8	4.5
ZnO	3.8	3.7	3.8
MgO	12.0	11.8	11.8

Literatur S. 316.

zu und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Nach jeder einzelnen Zugabe schüttelt man um, und zuletzt schüttelt man mehrmals gut durch. Dann colorimetriert man im Lange-Colorimeter mit Grünfilter VG 9 (Durchlässigkeitsmaximum bei 500 mμ) nach 15 Minuten und nach einer halben Stunde. Man soll gleiche Werte erhalten. Den Mg-Gehalt ersieht man aus den Eichkurven. Über deren Herstellung haben GINSBERG[1] sowie PIETERS, HANSSEN UND GEURTS[10] bereits ausführlich berichtet.

Die Fehlerbreite beträgt ± 4 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde beschrieben, wie man in den Glührückständen vulkanisierter Gummimischungen Zink als Anthranilat gravimetrisch und Magnesium mit Thiazolgelb colorimetrisch in Filtrat der Zinkfällung bestimmen kann. Das Verfahren ist sehr vorteilhaft, denn es arbeitet ziemlich schnell und kann in Gegenwart grösserer Mengen Calcium durchgeführt werden. Eisen wird vor der Zinkfällung mit Cupferron entfernt. Die Resultate sind gut.

SUMMARY

The author describes a method of analysing the residue after ignition of vulcanized rubbers. Zinc is determined gravimetrically as the anthranilate and magnesium colorimetrically in the filtrate using thiazole yellow, after precipitation of the zinc. The procedure has the advantages that it can be carried out fairly quickly and in the presence of large amounts of calcium. Iron is removed with cupferron before the precipitation of the zinc. The results are good.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit un procédé d'analyse de résidus de calcination du caoutchouc vulcanisé. On dose le zinc gravimétriquement comme anthranilate, le magnésium, par colorimétrie à l'aide de jaune thiazole, dans le filtrat après précipitation du zinc. Ce procédé est très avantageux, rapide et permet d'effectuer le dosage, en présence d'un gros excès de calcium. Le fer est séparé au moyen de cupferron avant de précipiter le zinc. Les résultats sont bons.

LITERATUR

[1] H. FUNK UND M. DITT, *Z. anal. Chem.*, 91 (1933) 331.
[2] H. FUNK, *Z. anal. Chem.*, 123 (1942) 241.
[3] R. FRESENIUS, *Z. anal. Chem.*, 50 (1911) 35.
[4] H. WEBER, *Z. anal. Chem.*, 50 (1911) 50.
[5] CH. CIMERMAN UND P. WENGER, *Mikrochemie*, 18 (1935) 53.
[6] W. PRODINGER, *Organische Fällungsmittel*, 2. Aufl. 1939, S. 32.
[7] I. M. KOLTHOFF, *Biochem. Z.*, 185 (1927) 344.
[8] C. URBACH UND R. BARIL, *Mikrochem.*, 14 (1934) 343.
[9] H. GINSBERG, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 829.
[10] H. A. J. PIETERS, W. J. HANSSEN UND J. J. GEURTS, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 241.
[11] E. ABRAHAMCZIK, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 96.

Eingegangen den 22. November 1950

QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON CALCIUM IN VULKANISIERTEN GUMMIMISCHUNGEN

von

HORST FREY

Veith-Gummiwerke A.G., Höchst/Odw. (Deutschland)

SAIFER UND CLARK berichteten über eine nephelometrische Bestimmung von Calcium in Wasser[1]. Die Autoren bedienen sich dabei der Schwerlöslichkeit von Calciumoleat in wässrigem Medium. Um ein Ausflocken zu verhindern, wird die Verwendung eines Emulgierungsreagenzes von Du Pont de Nemours & Co. mit der Bezeichnung Duponol PC vorgeschlagen. Die Konzentrationsfragen des Verfahrens wurden von SAIFER UND CLARK hinreichend genau untersucht. Wir wurden somit in die Lage versetzt, die angegebene Arbeitsweise im Prinzip unverändert auf die Analyse von vulkanisierten Kautschukmischungen zu übertragen.

Die erreichbare Genauigkeit von ± 4 bis 5 % dürfte für die Kautschuk-analyse in den meisten Fällen genügen. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens beruht nicht nur auf der Schnelligkeit, mit dem es arbeitet, sondern auch darauf, dass man Kreide oder Marmorkalk in vulkanisierten Gummimischungen in Gegenwart von Magnesiumoxyd ohne Trennung direkt bestimmen kann. Duponol PC verhindert nämlich eine Abscheidung von Magnesium-Oleat.

Wir bevorzugen auch hier den trockenen Weg zur Entfernung des organischen Materials von der zu untersuchenden Probe. Die Veraschung, die Abtrennung von Eisen mit Cupferron und die Fällung von Zink als Anthranilat werden in diesem Fall genau so durchgeführt, wie wir es an anderer Stelle[2] beschrieben haben, allerdings mit der wichtigen Änderung, dass der eingewogene Glührückstand des Vulkanisates mit Salzsäure anstatt mit Schwefelsäure behandelt wird, so dass in der Analyse alle Salze als Chloride vorliegen. Die Zink- und Magnesiumbestimmung kann mit dieser Modifikation mit der gleichen Genauigkeit, wie wir sie angegeben haben, in einem Analysengang mit durchgeführt werden. Die Cupferron-Behandlung kann man sich natürlich ersparen, wenn man weiss, dass Eisen nur in Spuren vorhanden ist.

Wir beschreiben die Arbeitsweise für die Calciumbestimmung hier daher nur soweit, wie es als Ergänzung zu unserer kürzlich mitgeteilten Methode zur Bestimmung von Zink und Magnesium[2] notwendig ist.

Literatur S. 320.

REAGENZIEN UND APPARATUR

Kaliumoleatlösung

Saifer und Clark haben dieses Reagenz nach **Romeo und Gambordella**[3] folgendermaßen hergestellt:

Man schüttelt 7.05 g Ölsäure mit einer Lösung von 1.60 g Kaliumhydroxyd in 5 ml destilliertem Wasser. Das Gemisch wird mit Hilfe von 50 ml 70 %igem Äthylalkohol in einen Kolben überführt und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann überführt man in einen 250 ml — Messkolben und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf.

Duponollösung

3 %ige Lösung in destilliertem Wasser.

Kaliumoleat-Duponol-Reagenz

Zu je 100 ml der Duponollösung gibt man 20 ml Kaliumoleatlösung. Man lässt 12 Stunden stehen und filtriert, wenn irgendeine Abscheidung stattgefunden hat.

Calcium-Standardlösung

Man löst 0.5 g reines Calciumcarbonat mit etwas verdünnter Salzsäure in einem Becherglas. Nach Zugabe von etwa 200 ml destilliertem Wasser kocht man einige Minuten. Man kühlt ab und neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak, überführt in einen 500 ml-Messkolben und füllt mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser zur Marke auf. Der genaue Calciumgehalt der Lösung soll gewichtsanalytisch ermittelt werden.

1.00 ml = 1.00 mg Calciumcarbonat = 0.40 mg Calcium.

Als photoelektrisches Messgerät wurde ein Lange-Colorimeter mit Filter BG 7 (Durchlässigkeitsmaximum bei 480 mμ) verwendet.

EXPERIMENTELLES

Saifer und Clark arbeiten bei der Messung mit einem Gesamtvolumen von 10 ml. Bei dem bei uns verwendeten Lange-Colorimeter ist die Messgenauigkeit jedoch viel grösser, wenn man mit 100 ml-Küvetten arbeitet, als bei der Verwendung von Reagenzglaseinsätzen. Wir fanden es daher vorteilhaft, mit dem zehnfachen Volumen, nämlich mit 100 ml, zu arbeiten.

Arbeitsgang

Das Filtrat der Zinkfällung wird mit Ammoniak neutralisiert und 15 bis 20 Minuten stehen gelassen. Wenn sich irgendein Niederschlag gebildet hat, wird filtriert. Darauf wird die Lösung, je nach Grösse ihres Volumens, in einen 100 ml- oder 250 ml- Messkolben überführt. (Wir arbeiten vorzugsweise mit so kleinem Volumen, dass man mit dem 100 ml-Messkolben auskommt).

Nach Auffüllen zur Marke schüttelt man mehrmals um und entnimmt dem Messkolben mit einer Pipette soviel Lösung, dass man etwa 2 bis 6 mg Calciumcarbonat erfasst und gibt diese Lösung in einen Messkolben, der bei 50 und 100 ml graduiert ist. Man setzt 0.5 ml konzentrierte Ammoniaklösung zu, füllt mit destilliertem Wasser zur 50 ml-Marke auf und schwenkt um. Darauf fügt man 50 ml Kaliumoleat-

Literatur S. 320.

Duponol-Reagenzlösung zu, schüttelt vorsichtig und überführt das Gemisch sofort in eine 100 ml-Messküvette. Die Messung erfolgt nach 50 Minuten und 90 Minuten. Die Lösungstemperatur muss 20° C betragen.

Herstellung der Standardkurve

Je 1-7 ml der Calcium-Standardlösung wurden in einen 100 ml-Messkolben gegeben, 0.5 ml konzentrierte Ammoniaklösung zugefügt, auf 50 ml aufgefüllt, umgeschwenkt, und nach Zugabe von genau 50 ml Kaliumoleat-Duponol-Reagenzlösung in eine 100 ml-Küvette überführt. Nach 50 Minuten und nach $1^{1}/_{2}$ Stunden wurden die Messungen durchgeführt. Die Kurve ist in Fig. 1 wiedergegeben.

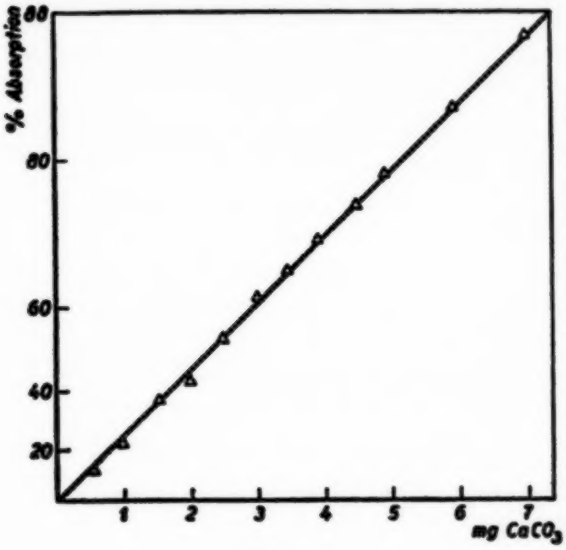


Fig. 1

DISKUSSION

Über den Einfluss von Fremdionen sowie über Variationen in den Konzentrationen der einzelnen Lösungspartner haben SAIFER UND CLARK[1] soweit berichtet, als es für die Wasseranalyse von Interesse ist. Wir hatten nur zu prüfen, ob Natriumanthranilat und Magnesiumchlorid in den Mengen geduldet werden können, wie sie in unserem Analysengang in der Calciumsalzlösung vorkommen. Die Resultate einiger Analysen von Vulkanisaten sind in Tab. 1 angegeben. Man sieht, dass die Methode dazu tendiert, zu tiefe Werte zu geben. Es ist empfehlenswert, jeweils zwei oder drei Messungen unabhängig voneinander durchzuführen.

TABELLE I

EINIGE RESULTATE ANALYSIERTER VULKANISATE

Zink wurde vorher als Anthranilat abgetrennt. Die Werte sind Durchschnittszahlen von je zwei verschiedenen Messungen bei 21° C.

$CaCO_3$ Rezeptwert	$CaCO_3$ gefunden	% Fehler
19.5	19.6	+ 0.5
38.6	38.6	± 0
17.5	16.9	— 3.4
27.0	26.0	— 3.7
3.0 (CaO)	2.7 (CaO)	— 10
6.9 (CaO)	6.5 (CaO)	— 5.8

Literatur S. 320.

Wir glauben, dass das Verfahren auch auf manchen anderen Gebieten gute Dienste leisten kann, und es wäre daher zu begrüssen, wenn die Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeiten des Verfahrens fortgesetzt würden.

Der Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA, danken wir hier nochmals für die schnelle, bereitwillige Überlassung von Duponol PC für diese Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung von Calcium in vulkanisierten Gummimischungen wurde beschrieben. Calcium wird als Oleat gefällt, mit Hilfe des Emulgierungsreagenzes Duponol PC in feiner Suspension gehalten und die Trübung im photoelektrischen Colorimeter gemessen.

Die Methode lässt sich vorteilhaft mit einem bereits mitgeteilten Verfahren zur Bestimmung von Zink und Magnesium in vulkanisierten Gummimischungen[2] kombinieren.

SUMMARY

A simple and rapid procedure for the determination of calcium in vulcanized rubbers has been described. The calcium is precipitated as the oleate which is kept in fine suspension by means of "Duponol PC". The turbidity is then measured with a photoelectric colorimeter.

This method can be advantageously combined with the procedure for determining zinc and magnesium in vulcanized rubbers, already communicated[2].

RÉSUMÉ

L'auteur décrit un procédé simple et rapide pour le dosage du calcium dans les caoutchoucs vulcanisés. Le calcium est précipité comme oléate, maintenu en suspension au moyen de „Duponol PC" et le trouble obtenu est mesuré au colorimètre photoélectrique.

Ce procédé peut se combiner avantageusement à la méthode de dosage du zinc et du magnésium dans les caoutchoucs vulcanisés, déjà publiée[2].

LITERATUR

[1] A. Saifer und F. D. Clark, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 757.
[2] H. Frey, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 313.
[3] A. Romeo und V. Gambordella, *Chim. ind. agr. biol.*, 17 (1941) 471.

Eingegangen den 8. December 1950

QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHY
II. THE SEPARATION AND GRAVIMETRIC ESTIMATION OF GOLD

by
J. R. A. ANDERSON
Department of Chemistry, Sydney Technical College, Sydney, N. S. W. (Australia)
and
M. LEDERER
Department of Chemistry, Newcastle Technical College, Newcastle, N. S. W., (Australia)

DISCUSSION

According to WHITMORE AND SCHNEIDER[1] the extractability of gold chloride by ethyl acetate provides not only a method of isolating small amounts of gold, but also a method for separating it from other elements. MILLER AND LOWE[2] have used ethyl acetate for the separation of gold and mercury from an analytical group consisting of gold, mercury, platinum, palladium and iridium, while YOE AND OVERHOLSER[3] have separated gold from platinum and palladium by extracting the hydrochloric acid solution of their salts with ethyl acetate. The extraction of various metallic chlorides with ether in hydrochloric acid solutions of various concentractions has been studied by MYLIUS AND HUTTNER[4]. On shaking solutions containing metals in the form of their chlorides in 6*N* HCl with ether SWIFT[5] found that gold was extractable to the extent of 95 per cent, platinum only in traces, while osmium, rhodium and palladium were not extracted at all. The use of ether saturated with dilute hydrochloric acid for the quantitative separation of gram amounts of gold from platinum and palladium by means of cellulose columns having been reported by BURSTALL, DAVIES AND WELLS[6], it was decided to investigate the quantitative separation of small quantities of gold from platinum, palladium, rhodium and osmium, by employing the paper pulp strip technique as described by the authors[7] for the chromatographic determination of thallium. The solvents used were ether and ethyl acetate saturated with hydrochloric acid of various concentrations. Strips of paper pulp about 6 mm thick and capable of absorbing 2 ml of the solution being analysed as a spot about 25 mm in diameter, were employed. A liquid chromatogram was used to separate the gold from the other metals by collecting the filtrate which dripped from the strip. After extraction of the gold chloride, the paper strip, for a distance of approximately 125 mm from the lower end of the colored platinum and palladium band to its tip, was found to be uncolored (Fig. 1). By this method it was found possible to completely separate gold from platinum and palladium by means of ether

References p. 324.

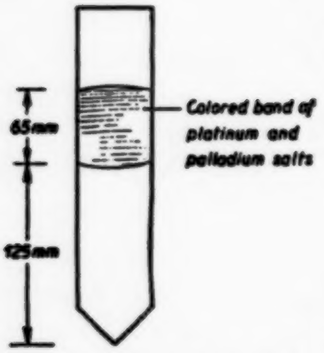

65mm
125mm
Colored band of platinum and palladium salts

Fig. 1. Paper strip after extraction of gold

saturated with hydrochloric acid and, after removal of the ether, to estimate the gold by electrodeposition. The ether extract was found to be free from platinum and palladium on application of the qualitative tests recommended by SCHOELLER AND POWELL[8].

TECHNIQUE

1. *Chromatographic separation*

A strip of Dl filter medium (made by Hormann-Ekwip, Industrial Equipment A/sia. Pty. Ltd., Sydney), 25 mm wide and 250 mm long is cut out with one pointed end (Fig. 2) and twice bent at right angles at distances of 50 mm and 75 mm away from the base. 2 ml of the solution to be analysed is allowed to drip on the paper, 75 mm from the base, at such a rate as to produce a small spot. The paper is then placed in a development trough (Fig. 3) containing the solvent, in the manner described by CONSDEN, GORDON AND MARTIN[9] and enclosed in a tall glass jar with a small beaker under the strip to collect the overflowing solvent, as in Fig. 4. A piece of filter medium moistened with hydrochloric acid saturated with ether is placed inside the containing vessel in order to maintain an atmosphere saturated with both ether and water vapor within the apparatus. In about 10 minutes the solvent is seen to drip off the tip of the strip and yellow auric chloride is seen to pass down the strip away from the spot containing the other metals. After about 45 minutes, the drippings are colorless. The lower end of the strip is then qualitatively tested by exposure to H_2S. The absence of metals is indicated by the non-discoloration of the paper.

Base end
Tip

Fig. 2. End view of paper strip

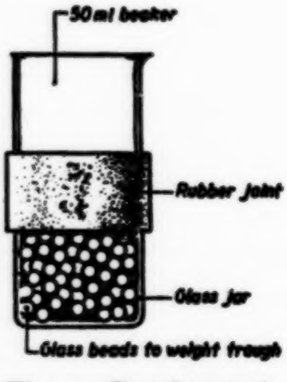

50 ml beaker
Rubber joint
Glass jar
Glass beads to weight trough

Fig. 3. Development trough

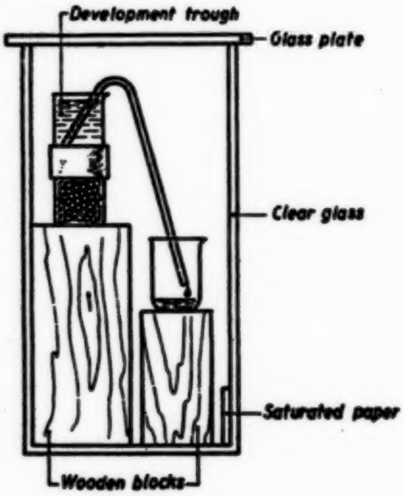

Development trough
Glass plate
Clear glass
Saturated paper
Wooden blocks

Fig. 4. Chromatographic apparatus

2. *Estimation of Gold in the Filtrate*

The filtrate, measuring approximately 40 ml is transferred to a 300 ml cylindrical beaker by means of several washes of the solvent mixture and the solvent removed by heating on a steam bath. Any residue of organic matter is destroyed by boiling with a little concentrated nitric acid. The diluted acid solution is neutralised with soldium hydroxide, and, according to the method of SMITH[10], 2 g of potassium cyanide is added, diluted to 150 ml heated to 55°C, and electrolysed with a current of 1—2 amperes for about 2 hours, using a platinum electrode. The gold deposit is washed with cold and hot water and then with alcohol. After drying in an oven, the electrode is cooled and weighed. The gold is dissolved off the platinum electrode by the method of PERKIN AND PREBLE, as described by SMITH[10], by immersing it in a warm 3 per cent solution of potassium cyanide, to every 100 ml of which has been added 5 ml of 10 volume hydrogen peroxide, one minute being generally sufficient to remove it. The analytical data is given in Table I.

TABLE I

ELECTROLYTIC DETERMINATION OF GOLD

Weight of metals in 2 ml of solution analysed	Weight of gold recovered	Average weight of gold recovered
Gold 0.0478 g Platinum 0.0436 g Palladium 0.0384g	0.0476 g 0.0482 g 0.0476 g 0.0481 g 0.0473 g	0.0478 g

EXPERIMENTAL

The paper-pulp strips were freed from ether soluble organic matter by treating with ether saturated with normal hydrochloric acid prior to their use in the quantitative determinations. The solution of gold, platinum and palladium used in the analysis was prepared by dissolving the gold and platinum in aqua regia, and adding to this a hydrochloric acid solution of palladium chloride of known palladium content. The solution of gold, rhodium and osmium was prepared by dissolving the gold in aqua regia, which after evaporation to remove any free nitric acid, in order to prevent decomposition of the osmium, was added to a hydrochloric acid solution of rhodium chloride of known content. An aqueous solution of ammonium hexachloroosmate (IV), $(NH_4)_2OsCl_6$, prepared from osmium tetroxide by the method of WINTREBERT [11] was now added. The electrolytic determination of gold was carried out on a Griffin-Tatlock electrochemical analysis apparatus employing stationary platinum electrodes and high speed glass stirrer and heating element.

CONCLUSION

The separation of gold from platinum and palladium by the chromatographic method described, which uses strips of paper-pulp and employs ether saturated

References p. 324.

with normal hydrochloric as solvent, was found to be quantitative. The extraction of gold from platinum and palladium by means of ethyl acetate saturated with hydrochloric acid of concentrations varying from one to six normal, and of gold from rhodium and osmium by means of both ether and ethyl acetate saturated with hydrochloric acid of different concentrations, was, however, found to be unsatisfactory. No well defined line of demarcation of the metallic bands was given in these cases and the results obtained were not strictly quantitative.

SUMMARY

Using ether saturated with normal hydrochloric acid as solvent, up to 50 mg of gold can be separated quantitatively from platinum and palladium by partition chromatography. Strips of paper-pulp approximately 250 mm long, 25 mm wide and 6 mm thick and capable of absorbing 2 ml of the solution being analysed on a spot approximately 25 mm in diameter are employed.

RÉSUMÉ

On peut séparer quantitativement, par chromatographie, jusqu'à 50 mg d'or, d'avec le platine et le palladium. On utilise comme dissolvant l'éther, saturée en acide chlorhydrique normal. On emploie des morceaux de pulpe de papier ayant environ 250 mm de longueur, 25 mm de largeur, 6 mm d'épaisseur et pouvant absorber 2 ml de solution à analyser sur une surface de 25 mm de diamètre.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis zu 50 mg Gold können durch Verteilungschromatographie quantitativ von Platin und Palladium getrennt werden. Als Lösungsmittel dient hierbei mit normaler Salzsäure gesättigter Äther. Man verwendet Streifen aus Papiermasse von ungefähr 2 o mm Länge, 25 mm Breite und 6 mm Dicke die 2 ml Probelösung auf einer Oberfläche von 25 mm Durchmesser absorbieren können.

REFERENCES

[1] W. F. Whitmore and H. Schneider, *Mikrochemie*, 17 (1935) 279-319.
[2] C. C. Miller and A. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 143 (1940) 1258-66.
[3] J. H. Yoe and L. G. Overholser, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2058.
[4] F. Mylius and C. Huttner, *Ber.*, 44 (1911) 1315.
[5] E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2378.
[6] F. H. Burstall, G. R. Davies and R. A. Wells, *Discussions of the Faraday Society*, 7 (1949) 179-83.
[7] J. R. A. Anderson and M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 513.
[8] W. R. Schoeller and A. P. Powell, *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*, Griffin & Co. Ltd., London, 2nd Ed. p. 288 (1940).
[9] R. Consden, A. H. Gordon and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
[10] E. F. Smith, *Electro-Analysis*, Kegan Paul, Trench, Trubner and Co. Ltd., London, 6th ed. p. 172-5 (1919).
[11] M. L. Wintrebert, *Ann. Chim. Phys.*, 28 (1903) 120-1.

Received July 14th, 1950

ON THE CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THE VOLATILE FATTY ACIDS C_4 TO C_{10}

by

H. J. NIJKAMP

Laboratory of Animal Physiology of the Agricultural University College (Director: Prof. Dr E. BROUWER), *Wageningen (Netherlands)*

In 1948 RAMSEY AND PATTERSON[1] described a method for the separation and determination of the straight-chain saturated fatty acids C_5 to C_{10} by partition chromatography. By this method the fatty acids are separated on a column of silicic acid, using methanol as the immobile solvent, *iso*octane as the mobile solvent, and bromocresolgreen as the indicator. The separated acids are titrated with standard sodiumethylate and identified by their thresholdvolumes.

Applying a semimicro-modification of this method in a study on the composition of certain fats, this method proved to give very satisfactory results. However, according to the statement of RAMSEY AND PATTERSON, "the most critical requirement of this chromatographic method is a suitable silicic acid". RAMSEY AND PATTERSON tested a number of different samples of silicic acid; MALLINCKRODT's A. R. precipitated powder was found to be most suitable. Silicic acid prepared in their laboratory from different lots of commercial waterglass appeared to be not entirely satisfactory.

Among the many samples of silicagel we tested, there was only one (a medicinal gel) which was suitable, but it was of unkwown origin. All other samples of gel proved to be unusable. Gels prepared by the procedure of GORDON, MARTIN AND SYNGE[2], or by modifications of this procedure gave products unfit for use.

We succeeded however in finding a rather simple procedure for the preparation of a silicagel which in our experiments never failed to give excellent results.

PREPARATION OF SILICAGEL

To 200 ml of commercial waterglass (s.g. 1.35) 400 ml of water, some drops of methyl red solution and, while stirring, 10 *N* HCl are added until the mixture remains pink during at least half an hour. Then the resulting porridge is rubbed in a mortar in order to break up the lumps, after which more 10 *N* HCl is added until acid to thymolblue paper. Next the silicic acid is filtered on a Büchner funnel and washed with distilled water, without allowing the precipitate to crack. The washing is continued until the filtrate is completely Cl⁻-free. It is to be recommended to add the washing-water automatically during this washing-process. If the gel is mixed with each new portion of washing-liquid, a much larger quantity of washing-liquid must be used.

After washing until acid-free the water of the drained gel is removed by washing with 96 % ethyl alcohol, again preferably with automatic addition of the alcohol. This washing-process can easily be controlled by estimating occasionally the ethanol percentage of a small portion of the filtrate from its refractive index. The washing is continued until the alcohol percentage is about 93 % v/v; about 800 to 900 ml 96 % ethanol is necessary for this. Washing is then continued with about 100 ml absolute alcohol until the alcohol percentage of the filtrate is about 95 % v/v. It may be noted that the filtration time can be reduced markedly by inserting between the filterpaper and the surface of the Büchner funnel a circular sheet of fine wire cloth or of silk cloth with a diameter somewhat smaller than the diameter of the filter paper.

After washing with absolute alcohol the gel is dried, first at 75°-80° C during some hours, then at about 105° C until constant weight. Not a trace of alcohol is allowed to remain in the gel since ethanol interferes with the separation of the volatile acids on the silicagel column. In order to powder small lumps, the dry gel is lightly rubbed through a metal sieve and stored in a desiccator over concentrated sulphuric acid. In this way about 80 grams of gel is obtained from 200 ml of waterglass. This gel is extraordinary voluminous, the density being 0.12 to 0.14.

In order to remove the water from the drained gel acetone can be used instead of ethanol. In the alcohol washing-process, the alcohol may also be eliminated with the aid of ether. A quite similar product is obtained by these modifications. Instead of waterglass we also used solid sodium silicate and silicagel prepared according to the procedure of GORDON, MARTIN AND SYNGE[2]. The final products thus obtained, though useful, were not equivalent to the gel we prepared from waterglass.

REAGENTS

1. *Silicagel.* Prepare silicic acid as described.
2. *Methanol A. R.* If not free of acid distil after shaking with some calcium oxide.
3. *Isooctane* (2, 2, 4-trimethylpentane) *solvent.* Wash with alkali, then with water. Dry with anhydrous Na_2SO_4, distil and shake with excess of methanol. In regenerating used *iso*octane, wash with alkali and subsequently many times with water in order to remove completely all ethanol originating from the standard sodium ethylate.
4. *Ammonium hydroxide solution.* Dilute 1 ml of 25 % ammonia with 100 ml of methanol.

5. *Phenolphthalein solution*. Dissolve 1 g of phenolphthalein in 100 ml of absolute alcohol and neutralize with sodium ethylate.

6. *Bromocresolgreen solution*. Dissolve 200 mg of bromocresolgreen in 25 ml of methanol. Add sufficient ammonium hydroxide solution to obtain a green colour.

7. *Sodium ethylate*. Dissolve sufficient metallic sodium in aldehyde-free absolute alcohol to produce a 1 to 2 *N* solution. Prepare a standard 0.005 to 0.01 *N* solution for about 3 weeks by diluting a small quantity of the 1 to 2 *N* solution with absolute alcohol. This dilute standard solution should be standardized daily.

PROCEDURE

We applied the chromatographic determination of the higher volatile fatty acids in the analysis of certain fats. Since generally only small amounts of fat were available, a semimicro-method was worked out. This method, which is based on the principle of RAMSEY AND PATTERSON[1], is as follows:

A quantity of fat, containing 5 to 40 ml 0.01 *N* total volatile acid, is saponified with a solution of sodium hydroxide in acid-free ethanol. After evaporation of the alcohol the soap is dissolved in some hot water, after which the solution is acidified with dilute sulphuric acid and steam-distilled. This steam-distillation is carried out in such a way that the volume of the acidified solution is kept constant at some few ml, so that a distillate of only 60 to 75 ml suffices. After steam-distillation the condenser is washed with acid-free alcohol.

Distillate and wash-alcohol are neutralized and evaporated to a small volume, which is brought quantitatively into a tube (ca. 7½ × 1½ cm). This tube is placed in boiling water and the liquid is evaporated by means of an air current. Since it is desirable to collect the total residue in the lower part of the tube, after evaporation the walls of the tube are rinsed with about 1 ml of hot water; next one or two glass beads are added and again the liquid is evaporated. During the last stage of this evaporation care is taken, by rotating the tube in a nearly horizontal position, that the total residue remains slightly moist. Evaporation should namely be continued until the residue no longer flows.

Next, 100 mg of powdered anhydrous $KHSO_4$ is added, the tube is closed and with the aid of the glass beads the potassium bisulphate is brought into intimate contact with the residue. The liberated acids are now extracted with five 0.2 ml portions of *iso*octane solvent. After swirling during 3 minutes, each portion is siphoned off with the aid of a capillary siphon. This siphon is made from drawn out capillary glass tube. In the lower end of the short leg a very small plug of cotton wool is pushed. To facilitate the installation of this plug of cotton wool, the capillary tube, after the drawing-out process, is cut where the capillary bore is still sufficiently wide. The siphon is placed so that fibres of the cotton wool plug reach the bottom of the extraction tube. In this way each portion of *iso*octane is siphoned off practically quantitatively and the extraction of the liberated acids C_4 to C_{10} is complete. The five extracts are collected in a narrow tube of 3 to 4 mm internal diameter and bearing a 1.00 ml-mark. The combined extracts are diluted to the mark and mixed. In a part of this solution, *e.g.*, 0.10 or 0.20 ml, the total acid content is determined by titrating with sodium ethylate (0.005 to 0.01 *N*), using phenolphthalein as indicator. A blank must also be taken into account.

A quantity of the fatty acid solution not exceeding 0.1 milli-equivalent is pipetted on to the silicagel column, which is prepared in the following manner.

400 mg of silicagel, prepared as described, is mixed in a mortar with 0.02 ml of water, 0.02 ml bromocresolgreen solution and with 2 drops of ammonium hydroxide solution. Next, the gel is thoroughly mixed with just sufficient methanol to give a powder which still feels dry and is not sticky; generally about 0.9 ml of methanol must be used. If the resulting powder is not alkaline enough to be pale bluish-green in colour, a little more ammonium hydroxide solution should be added. Now the powder is mixed with some ml of *iso*octane and the resulting slurry is poured into a glass tube, 6 mm internal diameter and 25 cm length, which is closed with a cotton wool plug at the narrowed lower end. To remove any air bubbles the contents of the tube are stirred with a thin glass rod. Then the top of the tube is connected with a suitable pressure source and a gas pressure of about 30 cm mercury is applied, so that the gel packs down rapidly. The pressure is released some seconds after the *iso*octane has sunk into the gel. The column, which must now be green in colour, is about 7.5 cm long. An aliquot of the acid-solution, containing maximally 0.1 milli-equivalent of total acid, is pipetted on to the column and again a gas pressure of ca 30 cm mercury is applied until the solution has sunk completely into the gel. For developing, *iso*octane is also employed. During the developing it is to be recommended to connect the top of the chromatographic tube with a suitable container to serve as a reservoir for the *iso*octane solvent. Because of the differing partition coefficients of the fatty acids C_4 to C_{10} between *iso*octane and methanol, the individual acids pass through the column with different velocities, increasing from butyric to capric acid. The colour change of the bromocresolgreen, incorporated in the gel, indicates the position of the acids. The volume of eluate collected while a certain acid is moving from the top of the column to the bottom is characteristic of each individual acid. This is called the "threshold volume". Thus, measuring the threshold volumes enables the acids to be identified. Since the threshold volumes vary to a certain extent with the concentration, in exceptional cases comparison with an artificial mixture may be necessary.

After passing through the column the acid of each band is collected and titrated with standard sodium ethylate (0.005 to 0.01 *N*), the corresponding blank being subtracted. Although these blanks are very small, they should not be neglected.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained with our gel were highly satisfactory. The separation is very good and, as can be seen from Tables I and II, recoveries of single acids and of acids from even-chained mixtures with or without valeric acid proved to be virtually quantitative. Since C_7 (oenanthic acid) and C_9 (pelargonic acid) occur but rarely in biological material, the behaviour of these acids on the silicagel column has not been investigated. It is to be expected, however, that these acids, if present simultaneously with their nearest homologues, though giving separate bands, will be incompletely separated on a column of 400 mg gel. In these cases quantitative separation might be achieved by using longer columns.

On steam-distillation, lauric acid (C_{12}) and myristic acid (C_{14}), if present, distil

TABLE I

RECOVERY OF SINGLE ACIDS

Acid	Amount taken (ml 0.005 N)	Amount determined (ml 0.005 N)			Recovered (%) mean	Threshold volume	
		1st detn.	2nd detn.	mean		1st detn. ml	2nd detn. ml
Capric	3.65	3.62	3.70	3.66	100.3	3.4	3.5
Caprylic	3.54	3.51	3.52	3.52	99.4	5.1	5.0
Caproic	4.51	4.57	4.58	4.58	101.6	8.1	8.0
Valeric	5.00	5.02	5.05	5.04	100.8	10.1	10.0
Butyric	7.80	7.73	7.64	7.68	98.5	13.0	12.8

TABLE II

RECOVERY OF ACIDS FROM MIXTURES

Acid	Amount taken (ml 0.005N)	Amount determined (ml 0.005 N)			Recovered (%) mean	Threshold volume	
		1st detn.	2nd detn.	mean		1st detn. ml	2nd detn. ml
Capric	0.94	0.94	0.91	0.92	97.9	3.5	3.6
Caprylic	0.88	0.87	0.84	0.86	97.9	5.1	5.2
Caproic	0.87	0.85	0.84	0.84	96.6	8.0	8.0
Valeric	0.94	0.88	0.94	0.91	96.8	10.1	10.2
Butyric	0.98	0.99	1.01	1.00	102.0	13.4	13.1
Capric	1.89	1.87	1.85	1.86	98.4	3.5	3.6
Caprylic	1.77	1.73	1.69	1.71	96.6	5.1	5.2
Caproic	1.72	1.73	1.66	1.70	98.8	8.0	8.0
Valeric	1.88	1.79	1.88	1.84	97.9	10.3	9.9
Butyric	1.95	1.98	2.01	2.00	102.6	13.4	13.0

TABLE III

DETERMINATIONS IN BUTTER FAT

Following to the procedure, the liberated volatile acids from 505 mg of butter fat were dissolved in 1.00 ml of *iso*octane; 0.10 ml of this solution consumed 4.91 ml 0.00719 *N* sodium ethylate. Of this solution 0.25 ml (= 12.28 ml 0.00719 *N*) was pipetted on to the column.

Eluate		Titration (0.00719 *N* sodium ethylate) ml		Threshold volume ml	Identified acids	Acids in % of the fat	2nd detn.	3rd detn.
separate portions ml	total							
1.5		0.00						
0.7	2.2	0.31	1st band	2.2	$C_{14} + C_{18}$			
0.7	2.9	0.59						
0.8	3.7	0.53	2nd band	2.9				
1.5	5.2	1.17	3rd ,,	3.7	capric	1.15	1.07	1.13
1.4	6.6	1.02	4th ,,	5.3	caprylic	0.95	0.94	0.96
1.2	7.8	0.14						
2.4	10.2	2.06	5th ,,	8.0	caproic	1.52	1.49	1.52
1.3	11.5	0.24						
0.7	12.1	0.00						
5.0	17.2	5.86	6th ,,	12.7	butyric	2.99	3.04	2.94
3.0	20.2	0.09						
2.0	22.2	0.01						
5.0	27.2	0.12	7th ,,	23	?			
2.0	29.2	0.00						
		12.14						

partly. Since these acids pass faster through the column than capric acid, they cause no interference.

The colour change on the column proved to be very sensitive. It may be noted here that the strength of the colour contrast caused by equivalents of the acids C_4 to C_{10} increases appreciably from capric to butyric acid. On our column of 400 mg gel the bands of 0.05 mg of capric acid and of 0.01 mg of butyric acid could be seen during the total development.

Tables I and II also show the threshold volumes observed in each experiment.

Table III presents the results of a determination in triplicate of the volatile fatty acids in butter fat. The data of one of these determinations are given in detail.

In earlier experiments[3] concerning the chromatographic determination of the lower fatty acids C_2 to C_4 we used a modification of the method of ELSDEN[4]. During that work a silicagel prepared according to the procedure of GORDON, MARTIN AND SYNGE[2] was used. It now appeared that the gel prepared as described above also was highly suitable for the separation of the lower fatty acids.

References p. 331.

In our experiments concerning the lower fatty acids, the results were markedly better than with the gel of GORDON *et al.* The new gel has a higher capacity for water, the colour change with the volatile fatty acids is more sensitive and the bands are sharper. This gel will also probably be useful in other chromatographic determinations.

It was already mentioned that a semimicro-method was needed. If for each determination a larger quantity of the volatile acids is available, the proportions in the described procedure might be altered and for the columns wider tubes and more silicagel might be used.

SUMMARY

A semimicro-method for the determination of small amounts of the volatile fatty acids C_4 to C_{10} is described. The procedure is based on the principle of the chromatographic method of RAMSEY AND PATTERSON. A method is presented for the preparation of silicagel which is highly suitable for the chromatographic separation of the lower as well as of the higher volatile fatty acids.

RÉSUMÉ

Une semi-micro méthode est décrite pour la détermination de petites quantités d'acides gras volatils C_4 jusqu'à C_{10}. Le procédé est basé sur le principe de la méthode chromatographique de RAMSEY ET PATTERSON. Une méthode est proposée pour la préparation de silicagel, très appropriée tant pour la séparation chromatographique des acides gras volatils bas que pour celle des acides gras volatils plus élevés.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Semimicro-Methode wird beschrieben für die Bestimmung kleiner Mengen der flüchtigen Fettsäuren C_4 bis C_{10}. Die Methode gründet sich auf das Prinzip der chromatographischen Methode von RAMSEY UND PATTERSON. Es wird eine Methode vorgeschlagen für die Darstellung von Silicagel, die sehr geeignet ist für die chromatographische Trennung der niederen und der höheren flüchtigen Fettsäuren.

REFERENCES

[1] L. L. RAMSEY AND W. I. PATTERSON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 31 (1948) 139.
[2] A. H. GORDON, A. J. P. MARTIN AND R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 37 (1943) 79.
[3] H. J. NIJKAMP, *Chem. Weekblad*, 45 (1949) 480.
[4] S. R. ELSDEN, *Biochem. J.*, 40 (1946) 252.

Received November 4th, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

VII. ELECTROLYTIC DETERMINATION OF GOLD

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

Gold is seldom determined electrolytically[6], although many methods for its quantitative deposition have been proposed including the cyanide method[1], the sulfide method[2, 8], the thiocyanate method[3, 4] and the hydrochloric acid method[7]. One reason why chemists do not determine gold electrolytically is because nitric acid, a reagent frequently used in dissolving gold, interferes with the above methods. If gold is dissolved in a mixture of nitric and hydrochloric acids, the excess nitric acid must be removed by evaporating the solution almost to dryness[1]. This, of course, is a tedious procedure that is best avoided.

In this paper a simple method for the determination of the gold in the presence of nitric acid is proposed. The gold is dissolved in a mixture of nitric and hydrochloric acids, an excess of sodium hydroxide is added and the solution electrolyzed. The auric hydroxide, which may be formed at the neutral point during the neutralization, readily dissolves in the excess sodium hydroxide to form $NaAuO_2$[5].

EXPERIMENTAL

Carefully weighed portions of metallic gold were dissolved in 300 ml electrolytic beakers with a mixture of 5 ml of nitric acid and 5 ml of hydrochloric acid by warming on the hot plate. 20 ml of water were added and the oxides of nitrogen boiled off. 100 ml of water were added, the solutions neutralized with sodium hydroxide solution (15%) and 15 ml excess sodium hydroxide solution (15%) added. The solutions were diluted to 190 ml, and electrolyzed with stirring for 30-45 minutes at 2 amp. sq. dm, using platinum gauze cathodes and platium spiral anodes. The cathodes were immersed in water and then in alcohol, dried at 110°C for 5 minutes, cooled and weighed. The results obtained for gold (Table 1) were excellent, although

TABLE I
RESULTS FOR GOLD BY PROPOSED PROCEDURE

Gold Present gram	*Gold Found* gram
0.0607	0.0606
0.0427	0.0424
0.0118	0.0117
0.0107	0.0109
0.0097	0.0097
0.0035	0.0038

the deposits were slightly dark. Lacking sufficient gold, the author was unable to test the method on more than 0.0607 gram of gold.

To re-check on whether cyanide would interfere with the above method the following experiment was performed. Two portions of gold were dissolved as described above. Then the solutions were neutralized with sodium hydroxide solution (15%), and 1 ml excess of the sodium hydroxide solution added to one sample and 15 ml excess added to the second sample. One gram[8] of potassium cyanide was added to both solutions and the gold electrolyzed. In both cases the recovery of gold was less than 60%.

The heavy metals will deposit with the gold, hence a preliminary separation of the gold is usually necessary before applying the proposed method.

Gold deposits are readily stripped from platinum electrodes by use of a potassium cyanide solution containing some hydrogen peroxide[4].

SUMMARY

A method for determining gold in the presence of nitric acid is proposed. The gold is dissolved in a mixture of nitric and hydrochloric acids, an excess of sodium hydroxide is added, and the solution electrolyzed.

RÉSUMÉ

L'auteur propose une méthode pour le dosage de l'or, en présence d'acide nitrique. L'or est dissous dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique; on ajoute un excès d'hydroxyde de sodium et on électrolyse.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bestimmung von Gold in Gegenwart von Salpetersäure wird vorgeschlagen. Das Gold wird in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure gelöst, Natronlauge im Überschuss zugefügt und die Lösung elektrolysiert.

REFERENCES

[1] A. CLASSEN, *Quantitative Analysis by Electrolysis*, p. 139, New York, John Wiley and Sons, 1913.
[2] *Ibid.*, p. 140.
[3] *Ibid.*, p. 141.
[4] F. M. PERKIN AND W. C. PREBLE, *Electrochemist and Metallurgist*, 3 (1904) 490.
[5] A. B. PRESCOTT AND O. C. JOHNSON, *Qualitative Chemical Analysis*, p. 233, New York, D. van Nostrand Co., 1933.
[6] *Ibid.*, p. 235.
[7] H. J. S. SAND, *Electrochemistry and Electrochemical Analysis*, Vol. II, p. 59, London, Blackie and Son, 1940.
[8] E. F. SMITH AND W. WALLACE, *Ber.*, 25 (1892) 779.

Received July 22nd, 1950

BOOK REVIEWS

Rationelle Metallanalyse, by A. COHEN, 416 pages, 29 illus., 54 tables, cloth Fr. 46.—, Birkhäuser, Basel, 1948.

The book begins with a well written chapter on the general theory of analysis and gives some very useful practical hints on the planning of routine tests. Then follow chapters on methods of analysis of aluminium-, lead-, copper-, magnesium-, zinc-, and tin-alloys. In order to deal fully with the wide range of alloys it would have been necessary to write several books and Dr COHEN has wisely limited himself to a description of the procedures used in his laboratory (Refonda A.G., Zürich) for the most important constituents. The range of most methods can be extended by taking suitable weights of sample but since the author gives no indication of the composition of the alloys, nor the range of his methods, nor their precision, the inexperienced analyst will find some difficulty in choosing the correct weight of sample.

A section in each chapter is devoted to the analysis for one element, usually by a routine method and an umpire method, and each section is headed by theoretical and practical considerations applicable to the methods of analysis used. Some original work has been included and most procedures are generally accepted as sound. Dr COHEN appears to dislike the recent trend in analytical chemistry towards instrumentation and no mention is made of the polarograph, spectrograph, potentiometric titration apparatus and only a brief mention of colorimeters and photometers; again, very little use is made of the large range of specific organic reagents which have gained so much ground in Britain and America. This conservative taste has of course the advantage that the procedures can be applied in any laboratory with little more than a balance, a burette, beakers and bench reagents Yet it is difficult to see how accurate determination of small amounts of impurities can be carried out without the aid of photometric techniques. For example, it is usual for modern magnesium alloys to contain less than 0.01 % of nickel; yet the author prefers the gravimetric method, precipitating the nickel as the diacetyldioxime complex and igniting it to the oxide. For small amounts of nickel (there is no indication of what "small" means), a 5 g sample is used and the solution is allowed to stand for a day to coagulate the precipitate — hardly suitable as a routine procedure. It is suggested that the same nickel complex could be extracted in chloroform and the colour of the extract compared with standards, or better still measured on a spectrophotometer, this would both be more accurate and quicker.

There are very few references to original work and most of these refer to German and Swiss papers.

The paper and binding are good and the print is very clear; there are very few printing errors.

The book should prove a very useful addition to the library of any laboratory which has to deal with diverse alloys.

A. M. MAYER (Manchester)

Physical Methods in Chemical Analysis, Edited by W. G. BERL. Vol. I. Pp. xiii + 664. Academic Press Inc., New York; 1950. Price, $ 12.00.

In this, the first of two volumes describing the physical methods used in modern chemical analysis, appear all methods dealing with the interaction of radiation with matter (in addition to mass spectrometry). It is intended that electrical, magnetic and miscellaneous techniques and the methods of separation will appear in Volume II.

The subject matter is divided into the following sections, each written by one or more experts in the particular field: — Absorption Phenomena of X-Rays and γ-Rays, by G. L. Clark; X-Ray Diffraction Methods as Applied to Powders and Metals, by W. L. Davidson; X-Ray Diffraction as Applied to Fibers, by J. A. Howsmon; Electron Diffraction, by L. O. Brockway; Spectrophotometry and Colorimetry, by W. R. Brode; Emission Spectrography, by J. Sherman; Infrared Spectroscopy, by H. H. Nielsen and R. A. Oetjen; Raman Spectra, by J. H. Hibben; Polariscopic and Polarimetric Examination of Materials by Transmitted Light, by C. D. West; Refractive Index Measurement, by L. W. Tilton and J. K. Taylor; Electron Microscopy, by R. D. Heidenreich; Mass Spectrometry, by H. W. Washburn.

The general design is that in each section there is a description of (1) the theoretical basis of the technique and derivation of the necessary formulae and working equations, (2) the methods, types of equipment and general procedure, (3) the broad fields of application and prominent examples of successful ones, (4) literature references.

There can be no doubt that the book is a successful attempt to bring between two covers very comprehensive and up-to-date descriptions of the various techniques. This ,,omnibus" type of book is very popular with American publishers and much of the information in the book under review is available in other text books.

It is, of course, certain that nowadays there is no "complete analyst". Analysis in its widest sense requires the co-operation of a team of specialists, and presumably this book under review is intended for use by members of such a team. If such is the case, it is perhaps pertinent to wonder whether these specialists will derive much benefit from the book, or whether they will have already assimilated their specialised knowledge from other sources.

Probably the book will be mainly of value to physical chemistry students, *i.e.*, potential future specialists, and to directors of analytical laboratories, so as to give them, in readily available form, some idea of the enormous scope of these new powerful analytical weapons.

N. Strafford (Manchester)

Qualitative Arzneimittelanalyse, von H. Mühlemann und A. Bürgin, Ernst Reinhard Verlag AG., Basel, 1951, 285 Seiten, kart. Fr. 10.—, Leinen Fr. 12.50.

Wie die Autoren in der Einleitung zu diesem Grundriss ausführen, werden einfachere Arzneimittelanalysen behandelt, wie sie sich in der Praxis ergeben, ohne Anwendung kostspieliger Spezialapparaturen. Zweifellos füllt das Buch eine Lücke aus: Es bestehen wohl grössere Werke auf dem Gebiete der Arzneimittelanalyse und der allgemeinen organischen Analyse. Der Nichtspezialist, Chemiker oder Apotheker, verliert sich aber leicht in der Fülle der angegebenen Reaktionen. Die vorliegende Wegleitung dagegen beschränkt sich auf eine Auswahl einfacher Methoden. Die Vorzüge des Buches liegen vorallem in den folgenden drei Punkten:

1. Die Wegleitung ist sehr klar. Verschiedene Schemen (z.B. des Ganges der Ausschüttelung oder der Wasserdampfdestillation) tragen wesentlich zur klaren Darstellung des Analysenganges bei. Die einzelnen Substanzen werden nicht zusammenhanglos behandelt, sondern zu jedem Stoff geben die Autoren den Analysenanfall an, d.h. die genaue Stelle im Analysengang, wo der betreffende Stoff anzutreffen ist. Dies geschieht mit einer einfachen Serie von Abkürzungen. Eine ganz ähnliche Systematik finden wir im anorganischen Analysengang von Wenger, Duckert und Rusconi.

2. Die vorliegende Wegleitung behandelt einfache Abtrennungsmethoden der Wirkstoffe von den Ballaststoffen, die am häufigsten in Salben, Tabletten, Dragees usw. anzutreffen sind.

3. Die Identifikationsreaktionen sind den in der Praxis anzutreffenden, minimalen Quantitäten angepasst. In der Regel reichen diese nämlich nicht aus, um nach dem allgemeinen Analysengang nach Staudinger zu verfahren. Den sehr oft

unspezifischen Farbreaktionen weisen die Autoren die richtige, d.h. hauptsächlich informatorische Bedeutung zu. Im allgemeinen werden diese Reaktionen, deren Resultate innerhalb der beschränkten Farbenskala liegen, überschätzt. Daher legen die Autoren mit Recht spezielles Gewicht auf die Bestimmung der physikalischen Konstanten und auf die Herstellung einfacher Derivate.

Diese Wegleitung ist jedem Chemiker oder Apotheker, der sich mit Arzneimittel- und Geheimmittelanalysen zu befassen hat, ein willkommenes Hilfsmittel.

WERNER F. RÜEDI (Genf)

SOME IMPORTANT MOMENTS IN THE DEVELOPMENT OF ORGANIC ELEMENTARY ANALYSIS*

by

MORITZ KOHN

New York (U.S.A.)

Translated by HENRY M. LEICESTER, College of Physicians and Surgeons of San Francisco (U.S.A.)

The creation of generally usable methods for the analysis of organic compounds first made possible the great structure of organic chemistry. These methods greatly increased the actual material of this science, and this science has accomplished much for the welfare of mankind. It is therefore certainly worth while to look back and follow the development of organic elementary analysis to which we owe so much.

LAVOISIER (1743-1794) had described attempts to analyse organic compounds even in 1784. He burned the substance in a glass bell, filled with oxygen and sunk in a mercury bath, and showed that only carbon dioxide and water resulted. The problem which he set for himself to determine the quantitative composition of organic compounds was beyond his power to solve. His results were so erroneous that they led him to the conclusion that olive oil and wax contained only carbon and hydrogen[1].

The first quantitative analyses of organic compounds were carried out by the two French workers **GAY-LUSSAC** and **THENARD**.

J. **GAY-LUSSAC** (1778-1850) was a very famous physicist and chemist who enriched inorganic, organic, physical, and analytical chemistry with many basic discoveries. He and **BERZELIUS** (1779-1848) were probably the greatest chemists of their time.

L. J. **THENARD** (1777-1857) was a contemporary of **GAY-LUSSAC** and **BERZELIUS**. The discovery of hydrogen peroxide is due to him (1818). At the request of the French government, from 1799 to 1802 he carried out basic studies on the blue mineral pigment which results from igniting cobalt compounds and aluminium oxide. This was called Thenard's blue after him.

GAY-LUSSAC and **THENARD**[2] used an oxidizing substance to burn organic compounds (1810). A weighed amount of substance and a weighed amount

---

* Presented at the Spring Meeting 1950 (117th meeting) of the American Chemical Society, Philadelphia.

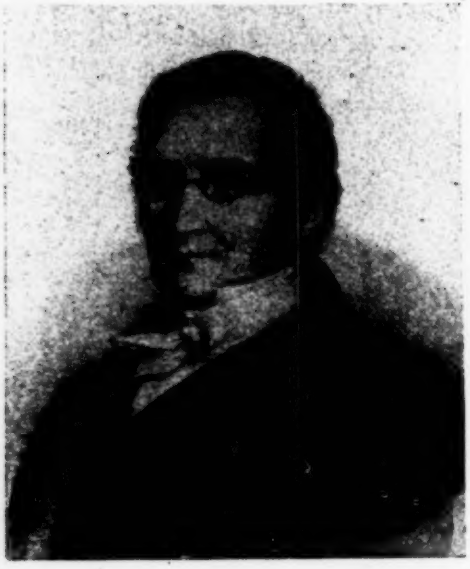


Fig. 1. J. Gay-Lussac

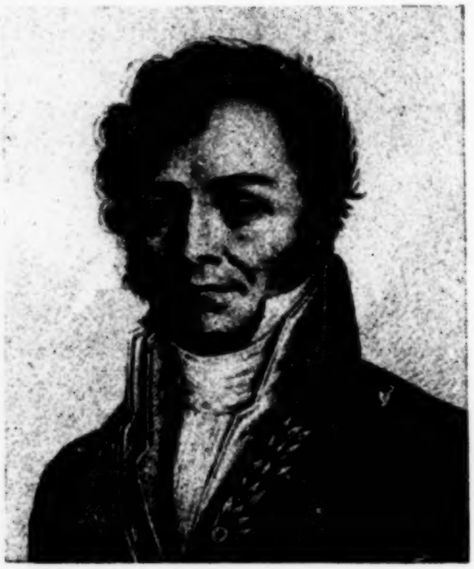


Fig. 2. L. J. Thenard

of potassium chlorate were formed into a small pill by addition of a little water. This was carefully dried and then introduced into a vertical tube, heated at the bottom by a spirit lamp, using a glass stopcock half perforated through. The mixture of oxygen and carbon dioxide which results from the reaction was caught over mercury. Knowing the amounts of substance and potassium chlorate used, the gasometric analysis of the mixture permitted a determination of the composition of the substance analyzed. Carrying out this work required especial care and experimental ability, and even when these requirements were fulfilled many of these analyses came to grief. Nevertheless, Gay-Lussac and Thenard rendered great service in obtaining even partly usable results in the analysis of a number of substances under these extremely difficult conditions. However the method could not be used for substances which contain nitrogen.

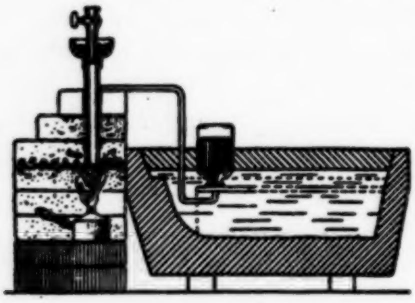


Fig. 3. Apparatus of Gay-Lussac and Thenard

Berzelius[3], who was then the leading authority in the field of gravimetric analysis, had worked out a method for the quantitative analysis of organic compounds (1814-1817) while Gay-Lussac and Thenard were using the above method which required gas analysis.

References p. 344.

To moderate the violence of the reaction he used a mixture of potassium chlorate and salt in place of potassium chlorate alone. This was mixed with the substance to be analyzed, and the mixture was placed in a horizontal tube heated by a charcoal fire.

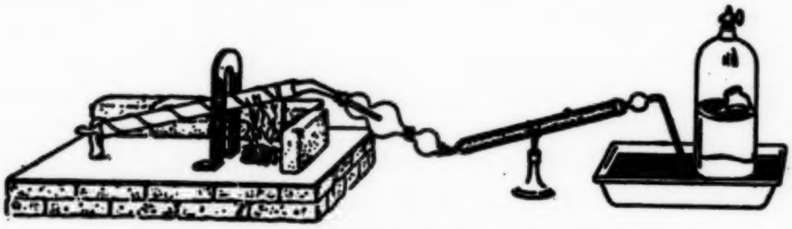


Fig. 4. Apparatus of Berzelius

The water which came off was caught in a calcium chloride tube; the carbon dioxide was collected in a glass bell over mercury. The increase in weight of a glass vessel filled with caustic alkali and placed in the bell gave the weight of carbon dioxide. By this method Berzelius succeeded in obtaining nearly correct results in his analyses.

Justus Liebig (1803-1873), after studying in Bonn and Erlangen, went to Paris to complete his chemical training. On the recommendation of his countryman, Alexander von Humboldt (1769-1859), Liebig obtained a place in the laboratory of Gay-Lussac. Humboldt and Gay-Lussac were very great friends. Even in the days of Lavoisier, attempts had been made to determine the volume ratio in which hydrogen and oxygen combined to form water. The work of Gay-Lussac and Alexander von Humboldt published in 1805 first showed that exactly two volumes of hydrogen combined with one of oxygen.

Gay-Lussac had already found in 1815 that copper oxide was an oxidizing compound which gave up no oxygen on heating. He had also recognized the need for using metallic copper in the analysis of substances which contain nitrogen. In 1815 Gay-Lussac published his classic work *Sur acide prussique* in which he carried out the analysis of hydrocyanic acid by conducting its vapor over glowing copper oxide. When Liebig began to work in Gay-Lussac's laboratory, he had already carried out an important study of fulminic acid, and Liebig's problem aroused Gay-Lussac's interest to such an extent that by March 22, 1824 a paper *Analyse du fulminate d'argent par MM. Liebig et Gay-Lussac* could be presented to the Royal Academy in Paris. Copper oxide was also used as an oxidizing agent in this work.

On the recommendation of his two patrons, Gay-Lussac and Alexander von Humboldt, Liebig, not yet twenty-two years old, was chosen professor in the University of Giessen. He had left Gay-Lussac's laboratory with the definite conviction that true progress in organic chemistry depended on working out a reliable method for the analysis of organic compounds which would require only average skill for its application. For six years he busied himself with this problem. Finally he reached his goal in 1831 when he announced to the chemical world his potash apparatus (five globe apparatus) in the form in which it remained in use for about sixty years. This pioneer work appeared in the first number of *Poggendorf's Annalen* for the 1831 volume under the title *On a New Apparatus for the Analysis of Organic Substances and on the Composition of some Organic Bodies*[4]. From LIEBIG's description of his method and an inspection of the pictures of the apparatus which accompanies the work it is clear that the mercury bath used by BERZELIUS had become unnecessary by determining the carbon dioxide by the increase in weight of the potash apparatus. Copper oxide was used; the tube was heated by a charcoal fire in an oven made of riveted iron sheets.

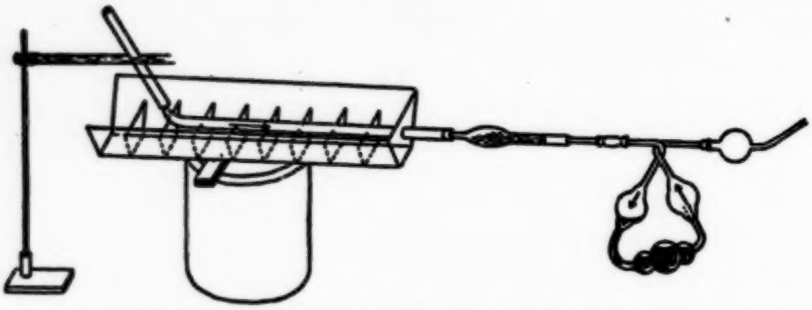


Fig. 5. First apparatus of LIEBIG (1831)

The beak-shaped end of the combustion tube is new. By breaking off the fine tip, at the end of the combustion, and drawing air through, the gases still left in the combustion tube could be forced into the absorption apparatus. When LIEBIG's work is read, it would scarcely give the impression that the apparently slight changes in the methods of his predecessors are actually extremely significant. There was no lack of critical and jealous men who strove to disparage the great services of LIEBIG. However, he himself was fully conscious of the value of his work.

In 1837 appeared LIEBIG's *Introduction to the Analysis of Organic Substances*[5] in book form. The second edition appeared in 1853.

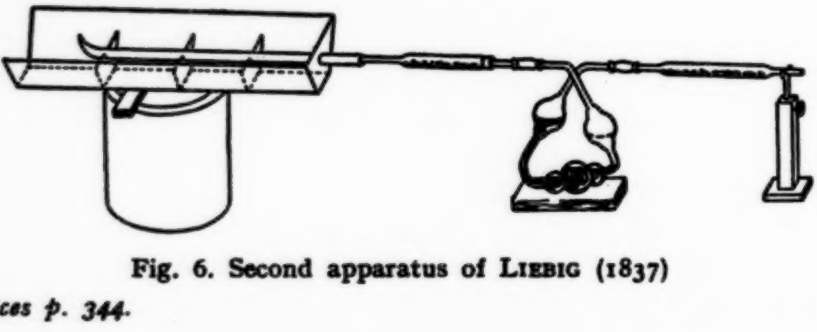


Fig. 6. Second apparatus of LIEBIG (1837)

The analysis of sugar had given the following results[6]:

	Gay-Lussac and Thenard	Berzelius	Liebig	Calculated for $C_{12}H_{22}O_{11}$
C	41.36	42.7	41.71	42.10
H	6.39	6.5	6.75	6.44

In the Handbook of Chemistry edited by Liebig, Poggendorf, and Woehler, in the chapter on Analysis, Liebig mentioned some disadvantages of the Berzelius method. However, Liebig did not wish to cause any offence to Berzelius, whom he declared to be the most important chemist, not only of his time, but apparently of all times. He therefore asked his friend Woehler (1800-1882), who had obtained his training with Berzelius, to manage the affair.

J. Volhard (1834-1910), who had worked as a student of Liebig in Giessen, and who gave the address at the celebration of Liebig's hundredth birthday in Darmstadt, his birthplace, cited in this address[7] a letter from Liebig to Woehler:

"I have not said that his (Berzelius') method was not good; no, on the con trary, it is very good. However, he cannot understand me at all, because he does not know our method. He has required 18 months for his analyses of organic acids, 7 in all, and with the repetitions we can say 21. I tell you, dear friend, in our last work in three months we made in all 72 analyses, of which none failed. Berzelius would have had to work five years with his old apparatus to do this. Is it not repulsive to make once in two weeks a combustion by his method. Is not my method to be preferred, when even every morning it can give a result which is not less accurate? That he can never understand. I have spoken against his method because it is available only to a very small number of experimenters. To build a great house requires many workers."

Volhard said further, "In fact, organic chemistry, once reserved for those with special skill and experimental ability, became generally available from then on. Where earlier only a few great masters were active now hundreds of masters and thousands of assistants could work. Thus it happened that the time required for such investigations was reduced by the new method to a small fraction of that which had to be taken earlier. The new analytical method served for the development of organic chemistry in much the same way that the replacement of a caravan route by a railroad serves the culture of a country."

In his great biography of Liebig, Volhard calls Liebig the true founder of organic chemistry because of his development of his organic analytical method.

During the following decades, Liebig's method was not basically changed. Somewhat later a combustion tube open at both ends was introduced. In this the sample could be introduced in a small boat, and oxygen could be passed through. The accompanying picture shows the method of Hess (1839) modified

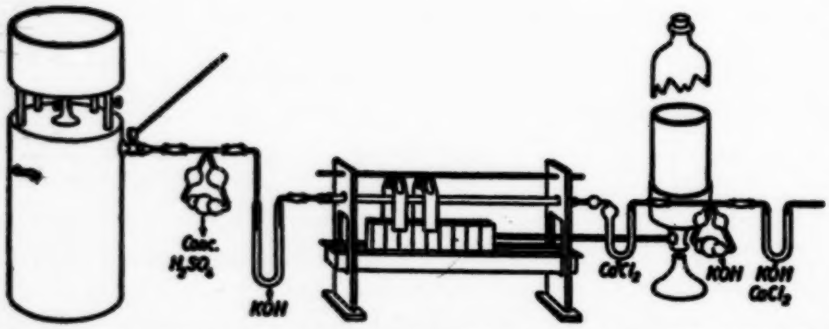


Fig. 7. Apparatus of Erdmann and Marchand, modified by Hess.

by Erdmann and Marchand (1842) which used alcohol for heating the tube.

Obviously, the gas furnace was later introduced for heating the tube.

Liebig was not able to work out a useful method for the determination of nitrogen in organic compounds. This was done by Dumas (1833). Jean Baptist André Dumas (1800-1884) was also a leading chemist of that time, and histories of chemistry tell us of the great scientific feuds between Liebig and Dumas. As is known, the method of Dumas consists in burning the substance with copper oxide. Before and after the analysis the gases in the tube are swept out with carbon dioxide, and the nitrogen is collected over potassium hydroxide. When Dumas described his volumetric method for determining nitrogen, Liebig was not satisfied with it, and Berzelius criticized it severely. However, the various modifications which the original method of Dumas has undergone in the course of time have constantly improved it. In 1883 Kjeldahl (1849-1900) described a very practical method for the determination of nitrogen, and in many cases this had replaced the volumetric method of Dumas. However, the method of Kjeldahl does not have the reliability and general usefulness of the Dumas method, which has therefore remained indispensable, especially for scientific purposes.

Fig. 8. J. B. A. Dumas

References p. 344.

The introduction of microanalytical methods for elementary analysis is due to FRITZ PREGL (1869-1930). PREGL rightly understood the vast importance of the introduction of microanalytical methods and developed them systematically (1912-1916). In principle, PREGL's method is the method of LIEBIG in a form adapted for microanalysis, and his method for nitrogen determination is that of DUMAS, modified for microanalysis. Today, when PREGL's microanalysis has practically driven out macroanalysis, we can still say therefore that we determine carbon and hydrogen by the method of LIEBIG, and nitrogen by the method of DUMAS. In his own day, PREGL described his methods in Vienna in a lecture which I attended, and his hearers listened in astonished amazement. He closed his lecture with the remark that "this speech was a historic occasion, since the speaker, during his lecture, had carried out an elementary analysis, and at the end of the talk could write the analytical results on the board." The future proved PREGL's words were true.

The development of micro elementary analysis was actually the greatest advance in this field since the days of LIEBIG, and the introduction of these methods was an important event in the history of the development of organic chemistry. PREGL won the Nobel Prize (1923), and it is no exaggeration to say that the method which he gave his contemporaries made possible in the following years the winning of Nobel Prizes by other chemists.

LIEBIG's successor at the University of Munich was ADOLF VON BAEYER. BAEYER's successor was RICHARD WILLSTAETTER. WILLSTAETTER (1872-1942) in a book entitled *Aus meinem Leben* which appeared in 1949 has left to posterity his scientific creed and his scientific testament. He considers teaching and study of the historical development of science[8] indispensable for instruction, and certainly, in his opinion only the last two centuries should be considered. It is very unfortunate that our textbooks fail to deal with the history of chemistry. With regard to instruction in organic chemistry, he says: "To treat carbon compounds only as something handed to us ready-made may be all right for a secondary technical school, but not for the university. The history of the workers, the substances, the theories, these are also part of organic chemistry."

SUMMARY

As early as 1784, LAVOISIER carried out combustions of organic substances in a glass bell-jar filled with oxygen. No quantitative results were however obtained. In 1810, GAY-LUSSAC and THENARD burned organic material in a vertical tube with potassium chlorate as oxidizing agent, and analyzed the resulting mixture of gases. Later (1814-1817), BERZELIUS used a horizontal tube and a mixture of potassium chlorate and sodium chloride, and weighed the water and carbon dioxide formed. In 1831, LIEBIG described his potash apparatus and created a general method for the analysis of organic substances, in which cupric oxide was the oxidizing agent. The most important advance in organic analysis after LIEBIG is due to PREGL (1912). By his very well known methods of micro-analysis, progress in organic chemistry has been stimulated enormously. The volumetric determination of nitrogen suggested by DUMAS in 1833, was developed by PREGL into a micro-method.

RÉSUMÉ

Déjà en 1784, **Lavoisier** effectue des combustions de substances organiques dans une cloche remplie d'oxygène, mais sans obtenir des résultats quantitatifs. En 1810, **Gay-Lussac** et **Thenard** brûlent des substances organiques dans un tube vertical, à l'aide de chlorate de potassium comme comburant. Le mélange gazeux obtenu est ensuite analysé. Plus tard (1814-1817), **Berzelius** utilise un tube horizontal et un mélange de $KClO_3$--NaCl. L'eau et l'anhydride carbonique obtenus sont pesés. En 1831, **Liebig** décrit un nouvel appareil et propose une méthode générale pour les dosages de substances organiques en utilisant l'oxyde de cuivre comme oxydant. Les plus grands progrès réalisés depuis **Liebig** dans ce domaine sont dus à **Pregl** (1912). Son microprocédé bien connu a permis de grands progrès en chimie organique. Le dosage volumétrique de l'azote, que **Dumas** a établi en 1833, fut transformé par **Pregl** en microméthode.

ZUSAMMENFASSUNG

Schon 1784 führte **Lavoisier** Verbrennungen organischer Substanzen in einer Glasglocke, die mit Sauerstoff gefüllt war, aus. Aber quantitative Ergebnisse konnte er nicht erzielen. 1810 verbrannten **Gay-Lussac** und **Thenard** organische Substanzen in einer vertikalen Röhre unter Benutzung von $KClO_3$ als oxydierendes Agens. Das entstehende Gasgemisch wurde analysiert. Später (1814-1817) benutzte **Berzelius** eine horizontale Röhre und eine Mischung von $KClO_3$ und NaCl. Das Wasser und das Kohlendioxyd wurden gewogen. **Liebig** beschrieb seinen Kali-Apparat 1831 und gleichzeitig gab er eine allgemein anwendbare Methode für die Analyse organischer Substanzen an, wobei CuO als Oxydationsmittel verwendet wurde. Der grösste Fortschritt in der organischen Analyse seit **Liebig** ist **Pregl** zu danken (1912). Sein Mikroverfahren, welches mit Recht berühmt geworden ist, hat den Fortschritt der organischen Chemie gewaltig gefördert. Das volumetrische Verfahren der Stickstoffbestimmung, welches **Dumas** 1833 angegeben hatte, wurde von **Pregl** als Mikrobestimmung des Stickstoffs ausgearbeitet.

REFERENCES

[1] P. Walden, *Drei Jahrtausende Chemie*, Berlin (1944), 155.
[2] Roscoe-Schorlemmer, *Treatise on Chemistry, Organic Chemistry* Part I, p. 43; G. Bugge, *Das Buch der grossen Chemiker*, 2 Bände.
[3] H. G. Söderbaum, *Berzelius Werden und Wachsen*, Leipzig (1899) p. 174-182.
[4] J. Liebig, *Poggendorfs Annalen*, 21 (1831) 1.
[5] J. Liebig, *Anleitung zur Analyse organischer Körper*, 2. Auflage, Braunschweig (1853).
[6] C. Schorlemmer, *Der Ursprung und die Entwicklung der organischen Chemie*, Braunschweig (1889) p. 87.
[7] J. Volhard, *Ann.*, 328 (1903) 1.
[8] R. Willstaetter, *Aus meinem Leben* (1949), p. 324.

Received September 19th, 1950

THE APPLICATION OF THE BRÖNSTED CONCEPT TO THE CALCULATION OF pH IN SYSTEMS INVOLVING TWO ACID-BASE COUPLES

I. SYSTEMS INVOLVING TWO INDEPENDENT ACID-BASE COUPLES

by

DONALD D. DEFORD

Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois (U.S.A.)

INTRODUCTION

The advantages of the BRÖNSTED concept in the solution of numerical problems involving acid-base equilibria have been adequately discussed elsewhere[1]. The application of this concept to the derivation of a single equation which is valid for the calculation of pH in any system containing a single acid-base couple, other than the solvent couples, has also been described previously[2]. The advantages of a method of approach which involves the use of a single general equation rather than a variety of specific equations designed to fit specific cases have been outlined[3]. It is the purpose of this paper to develop a single equation which is valid for systems containing two independent acid-base couples, in addition to the solvent couples, and to present a few examples of the application of this equation to specific problems involving acid-base equilibria. Systems containing two dependent acid-base equilibria — that is, systems containing an amphiprotic solute which acts as the acid in one acid-base couple and as the base in the second acid-base couple — will be considered in a subsequent article[4]. In the derivation and application of the general equation it will be assumed that water is the solvent, although the treatment may be readily adapted to apply to solutions in any amphiprotic solvent.

THE GENERAL EQUATION

In an aqueous system containing two independent acid-base couples, the equilibria which are represented by the equations

$$A_1 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B_1 \qquad (1)$$

$$A_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B_2 \qquad (2)$$

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1 \qquad (3)$$

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (4)$$

must be considered. The concentrations of the various substances involved in these equilibria are related to one another in a manner which is given by the equations

$$C_{a_1} + C_{b_1} = [A_1] + [B_1] \tag{5}$$

$$[A_1] + [A_2] + [H_3O^+] - [OH^-] = C_{a_1} + C_{a_2} \tag{6}$$

$$[B_1] + [B_2] + [OH^-] - [H_3O^+] = C_{b_1} + C_{b_2} \tag{7}$$

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w \tag{8}$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[B_1]}{[A_1]} \tag{9}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[B_2]}{[A_2]} \tag{10}$$

in which C_{a_1}, C_{a_2}, C_{b_1} and C_{b_2} represent the *stoichiometric* concentrations of acid$_1$, acid$_2$, base$_1$, and base$_2$, respectively, and in which $[A_1]$, $[A_2]$, $[B_1]$, and $[B_2]$ represent the *actual* concentrations of the respective acids and bases. K_1 and K_2 represent the conventional acid dissociation constants of acid$_1$ and acid$_2$, respectively. The problem of obtaining a general equation for hydronium ion concentration in such a system consists merely in solving these six simultaneous equations in six unknowns.

Combination of equations (6) and (7) gives the expression

$$\frac{[A_2]}{[B_2]} = \frac{C_{a_1} + C_{a_2} + [OH^-] - [H_3O^+] - [A_1]}{C_{b_1} + C_{b_2} + [H_3O^+] - [OH^-] - [B_1]} \tag{11}$$

Combination of equations (10) and (11) gives

$$[H_3O^+] = K_2\,\frac{C_{a_1} + C_{a_2} + [OH^-] - [H_3O^+] - [A_1]}{C_{b_1} + C_{b_2} + [H_3O^+] - [OH^-] - [B_1]} \tag{12}$$

Elimination of $[A_1]$ between equations (5) and (9) gives

$$[B_1] = \frac{K_1\,(C_{a_1} + C_{b_1})}{K_1 + [H_3O^+]} \tag{13}$$

and elimination of $[B_1]$ between the same two equations gives

$$[A_1] = \frac{[H_3O^+]\,(C_{a_1} + C_{b_1})}{[H_3O^+] + K_1} \tag{14}$$

Combination of equations (8), (12), (13), and (14) gives the equation

$$[H_3O^+] = K_2\,\frac{K_1(C_{a_1}+C_{a_2}+[OH^-] - [H_3O^+]) + [H_3O^+](C_{a_2}-C_{b_1}-[H_3O^+]) + K_w}{K_1(C_{b_2}-C_{a_1}-[OH^-]+[H_3O^+]) + [H_3O^+](C_{b_1}+C_{b_2}+[H_3O^+])-K_w} \tag{15}$$

Expansion of this equation gives

$$\begin{gathered}[H_3O+]^4 + [H_3O+]^3 (K_1 + K_2 + C_{b_1} + C_{b_2}) + [H_3O+]^2 \\ [K_1(C_{b_1} - C_{a_1}) + K_2(C_{b_2} - C_{a_2}) + K_1K_2 - K_w] - [H_3O+] \\ [K_1K_2(C_{a_1} + C_{a_2}) + (K_1 + K_2)\, K_w] - K_1K_2K_w = 0\end{gathered} \qquad (16)$$

The derivation of these equations is completely general* and, therefore, either equation (15) or equation (16) is valid for any system containing two independent acid-base couples. Although these equations are quite complex and hence very difficult to solve exactly, it is usually possible to effect considerable simplifications of the equations when they are applied to specific systems. A few examples of such specific applications will be considered in the following section.

SPECIFIC APPLICATIONS OF THE GENERAL EQUATION

1. *Calculation of hydronium ion concentration in solutions containing two acids only*

If the solution under consideration contains two acids only, C_{b_1} and C_{b_2} in equation (16) are zero. For nearly all two-acid systems of practical concern, both $K_1C_{a_1}$ and $K_2C_{a_2}$ are very large in comparison with K_w. For these conditions equation (16) reduces to the simpler form

$$[H_3O+]^3 + [H_3O+]^2(K_1 + K_2) - [H_3O+](K_1C_{a_1} + K_2C_{a_2} - K_1K_2) - K_1K_2(C_{a_1} + C_{a_2}) = 0 \qquad (17)$$

Although equation (17) may be employed directly for the calculation of hydronium ion concentrations in two-acid systems, the difficulty of solution of this equation makes the derivation of still simpler equations desirable whenever such a derivation is possible. It should be emphasized, however, that the use of simplified equations is valid only when the approximations necessary in the derivation of the simple equations are applicable to the system under consideration.

If the system under consideration is composed of a solution of two weak acids, and if the concentrations of both acids are very large in comparison with the dissociation constants of these acids, equation (17) reduces to the form

$$[H_3O+] = \sqrt{K_1C_{a_1} + K_2C_{a_2}}. \qquad (18)$$

Application of this equation to the calculation of the hydronium ion concentration in a solution which is 0.0500 M in acetic acid (A_1; $K_1 = 1.75 \cdot 10^{-5}$) and 0.0100 M in formic acid (A_2; $K_2 = 1.77 \cdot 10^{-4}$)gives a value of $1.63 \cdot 10^{-3}$. This value differs only slightly from the exact value of $1.57 \cdot 10^{-3}$ which is obtained by application of the complex general equation to this problem.

---

* The derivation of these equations is not completely rigorous since activities have been assumed to be identical with the corresponding concentrations. The accuracy of calculations involving these equations is, therefore, limited to a degree corresponding to the validity of this assumption. It is impossible to derive a completely rigorous equation of practical value, since such an equation would of necessity involve individual ionic activity coefficients, which cannot be experimentally determined and which cannot be calculated except in the case of extremely dilute solutions.

If one of the acids in a two-acid system is a strong acid (A_1; $K_1 = \infty$), equation (17) becomes

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+]\,(C_{a_1} - K_2) - K_2(C_{a_1} + C_{a_2}) = 0 \tag{19}$$

This equation, which may be solved exactly by means of the general quadratic formula, is extremely useful in calculating hydronium ion concentration in solutions of a weak acid to which a very small amount of strong acid has been added.

Occasionally two-acid systems which cannot be treated by any of the simple equations are encountered. An example of such a system is a solution which is $1.0 \cdot 10^{-3}$ M in chloroacetic acid (A_1; $K_1 = 1.5 \cdot 10^{-3}$) and $1.0 \cdot 10^{-1}$ M in acetic acid (A_2; $K_2 = 1.75 \cdot 10^{-5}$). Systems of this type may be treated only by means of the more general equations such as equation (17). This equation is most readily solved by a method of successive approximations after rearrangement into a suitable form such as

$$[H_3O^+] = \left\{-[H_3O^+]^3\,(K_1 + K_2) - [H_3O^+]\,(K_1K_2 - K_1C_{a_1} - K_2C_{a_2}) + K_1K_2(C_{a_1} + C_{a_2})\right\}^{1/3} \tag{20}$$

An approximate or estimated value for $[H_3O^+]$ is substitued into the terms on the right hand side of the equation and the equation is then solved for a new value of $[H_3O^+]$. This process is then repeated, each time using the new values for $[H_3O^+]$ in the terms on the right-hand side of the equation, until a value of $[H_3O^+]$ which satisfies the equation is obtained. For the chloroacetic acid-acetic acid system under consideration it may be estimated that the hydronium ion concentration will be approximately $1.5 \cdot 10^{-3}$ M.* If this approximate value is substituted into equation (20), the first two successive approximations in the solution of the equation each give a value of $1.4 \cdot 10^{-3}$ M. This value for the hydronium concentration also satisfies the most general equation, equation (16), indicating the approximations introduced in the derivation of equation (17) are valid for this particular system.

2. *Calculation of hydronium ion concentrations in solutions containing two bases only*

Equations for systems of this type are analogous to those which have already been discussed for systems containing two acids only. If $[OH^-]$, C_{b_1}, C_{b_2}, K_{b_1} and K_{b_2} are substituted for $[H_3O^+]$, C_{a_1}, C_{a_2}, K_1 and K_2, respectively, in equations (17) to (20) inclusive, these equations may be employed for the calculation of hydroxyl ion concentrations in systems containing two bases only. These equations may then be readily modified, if desired, to involve hydronium ion concentration rather than hydroxyl ion concentration as the dependent variable.

---

* The hydronium ion concentration of a solution $1.0 \cdot 10^{-3}$ M in chloroacetic acid only is $7 \cdot 10^{-4}$ M. The hydronium ion concentration of a solution $1.0 \cdot 10^{-1}$ M in acetic acid only is $1.3 \cdot 10^{-3}$ M. The hydronium ion concentration in a solution containing both of these acids will be slightly greater than that in a solution containing either of these acids alone.

3. *Calculation of hydronium ion concentrations in solutions of salts of the type A_1B_2.*

For solutions of this type equation (16) reduces to this form

$$\begin{aligned}&[H_3O^+]^4 + [H_3O^+]^3\,(K_1+K_2+C_s) + [H_3O^+]^2\,(K_1K_2-K_w)\\&-[H_3O^+]\,[K_1K_2C_s + (K_1+K_2)K_w] - K_1K_2K_w = 0\end{aligned} \qquad (21)$$

where $C_s = C_{a_1} = C_{b_2}$ = the molar concentration of the salt. Except in a few rare cases, the first, third and fifth terms in this equation are negligibly small in comparison with the second and fourth terms, and the equation may be further simplified to give the approximate equation

$$[H_3O^+] = \left[\frac{K_1K_2C_s + (K_1 + K_2)\,K_w}{K_1 + K_2 + C_s}\right]^{1/2} \qquad (22)$$

which is valid for most calculations. The application of equation (22) may be illustrated by a calculation of the hydronium ion concentration in a 0.010 *M* solution of ammonium trichloroacetate. For this system K_1, the dissociation constant of ammonium ion, is $5.7\cdot10^{-10}$ and K_2, the dissociation constant of trichloroacetic acid, is $1.3\cdot10^{-1}$. The hydronium ion concentration is then found to be $2.3\cdot10^{-6}$ *M*.

In many applications of equation (22), $C_s \gg K_1$, $C_s \gg K_2$, $K_2C_s \gg K_w$ and $K_1C_s \gg K_w$. If these conditions are fulfilled, the equation reduces to the familiar form

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1K_2}. \qquad (23)$$

It is immediately apparent that this simplified equation is not valid for the ammonium trichloroacetate system considered above, however.

4. *Calculation of points for titration curves of mixtures of two acids*

Since titration curves are useful for predicting the course of a titration, for estimating titration errors, for determining the feasibility of titrations, and as an aid in the selection of appropriate indicators, it is highly desirable that one be able to calculate the points for such a curve. Equation (16) permits the calculation of such points for titrations involving either two acids or two bases.

As a specific example of a calculation of this type we may consider the titration, with 0.100 *N* sodium hydroxide, of a mixture which is 0.100 *M* in acetic acid (A_1; $K_1 = 1.75 \cdot 10^{-5}$) and 0.0500 *M* in ammonium ion (A_2; $K_2 = 5.7 \cdot 10^{-10}$). When the titration of the acetic acid is 99 % complete, $C_{a_1} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ *M*, $C_{a_2} = 0.025$ *M*, $C_{b_1} = 0.050$ *M*, and $C_{b_2} = 0.000$ *M*. As a first approximation it may be assumed that the hydronium ion concentration in this solution is roughly of the same order of magnitude as it is in a solution containing 0.050 *M* acetate ion and $5.0 \cdot 10^{-4}$ *M* acetic acid only; namely, about 10^{-7} *M*. If this approximation is valid, equation (16) reduces to the form

$$[H_3O+]^2 C_{b_1} - [H_3O+] K_1 C_{a_1} - K_1 K_2 C_{a_2} = 0 \tag{24}$$

for the particular case under consideration. This equation is very readily solved to give a value of $2.0 \cdot 10^{-7}$ for the hydronium ion concentration. Application of the same equation to the calculation of hydronium ion concentration at the first equivalence point (100 % completion of the titration of the acetic acid), at which point $C_{a_1} = 0.000$ *M*, $C_{a_2} = 0.025$ *M*, $C_{b_1} = 0.050$ *M* and $C_{b_2} = 0.000$ *M*, gives a value of $7.1 \cdot 10^{-8}$ *M*. Substitution of these calculated values for the hydronium ion concentration for the two points indicated into the general equation, equation (16) indicates that both are correct. Since the change in pH in going from 99.0 % to 100 % completion of the acetic acid titration is only 0.5 pH unit, it is apparent that the end point must be perceived to within 0.5 pH unit in order to insure an accuracy of 1.0 % in the titration.

CONCLUSIONS

The consideration of acid-base equilibria in systems involving two independent acid-base couples from the Brönsted viewpoint offers significant advantages over classical methods of approach. The use of this concept permits the derivation of a single general equation for the calculation of pH in all systems of this type. Although only a few examples of specific systems have been considered in detail, these examples serve to indicate the relative simplicity of application of this general equation to systems of practical concern. The validity of calculations made through the use of simplified equations, which are applicable to specific types of systems, may be readily checked by means of the general equation.

SUMMARY

The Brönsted concept has been applied to the derivation of a single equation which is valid for the calculation of pH in any system containing two independent acid-base couples in an amphiprotic solvent. Examples of the application of this equation to a few representative systems have been given. The advantages of the method of approach which has been outlined have been emphasized.

References p. 351.

RÉSUMÉ

La théorie de BRÖNSTED a été appliquée à l'établissement d'une seule équation, permettant de calculer le pH de n'importe quel système renfermant deux couples acide-base indépendants, dans un dissolvant amphiprotique. Des examples d'application de cette équation sont donnés pour quelques systèmes représentatifs. Cette méthode présente de grands avantages.

ZUSAMMENFASSUNG

Die BRÖNSTED'sche Theorie wurde zur Ableitung einer einzelnen Gleichung angewandt, welche die Berechnung des pH irgend eines, zwei unanhängige Säure-Base-Paare in einem amphiprotischen Lösungsmittel enthaltenden Systems erlaubt. Beispiele für die Anwendung dieser Gleichung auf einige repräsentative Systeme werden angeführt. Die Vorteile dieser Methode werden hervorgehoben.

REFERENCES

[1] B. NAIMAN, *J. Chem. Educ.*, 25 (1948) 454.
[2] G. CHARLOT, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 59.
[3] D. D. DEFORD, *J. Chem. Educ.*, 27 (1950) 554.
[4] D. D. DEFORD, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 352.

Received November 7th, 1950

THE APPLICATION OF THE BRÖNSTED CONCEPT TO THE CALCULATION OF pH IN SYSTEMS INVOLVING TWO ACID-BASE COUPLES

II. SYSTEMS INVOLVING TWO DEPENDENT ACID-BASE COUPLES

by

DONALD D. DEFORD

Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois (U.S.A.)

INTRODUCTION

The application of the Brönsted concept to the derivation of a single equation which is valid for the calculation of pH in all systems containing a single acid-base couple, other than the solvent couples, has been described previously.[1] A similar equation for systems involving two independent acid-base couples has also been described previously.[2] It is the purpose of the present paper to develop a single equation which is valid for the calculation of pH in systems containing two dependent acid-base couples — that is, systems involving an amphiprotic solute which acts as the base in one couple and as the acid in the second couple. In the derivation and application of the general equation it will be assumed that water is the solvent, although the treatment may readily be extended to include solutions in any amphiprotic solvent.

THE GENERAL EQUATION

The equilibria which must be considered in a system involving an ampholyte may be represented by the equations

$$A_1 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AB \qquad (1)$$

$$AB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B_2 \qquad (2)$$

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB \qquad (3)$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (4)$$

in which A_1 refers to the acid of the first couple, B_2 refers to the base of the second couple, and AB refers to the ampholyte which acts as the base in the first couple and as the acid in the second couple. From material balance considerations it is readily apparent that

$$[A_1] + [B_2] + [\dot{A}B] = C_{a_1} + C_{b_2} + C_{ab} \qquad (5)$$

where C_{a_1}, C_{a_2} and C_{ab} represent the ***stoichiometric*** concentrations of acid$_1$, base$_2$, and the ampholyte respectively, and where $[A_1]$, $[B_2]$ and $[AB]$ represent the *actual* concentrations. It is also apparent from material balance considerations that

$$[AB] = C_{ab} + (AB)_1 + (AB)_2 + (AB)_3 \tag{6}$$

where $(AB)_1$, $(AB)_2$, and $(AB)_3$ represent the amounts of AB *formed* in reactions (1), (2), and (3) respectively. An inspection of equations (1) through (4) shows that

$$(AB)_1 = (H_3O+)_1 \tag{7}$$

$$(AB)_2 = -(B_2)_2 \tag{8}$$

$$(AB)_3 = -2(B_2)_3 \tag{9}$$

$$(B_2)_2 + (B_2)_3 = [B_2] - C_{b_2} \tag{10}$$

$$(H_3O+)_1 = [H_3O+] - (H_3O+)_2 - (H_3O+)_4 \tag{11}$$

$$(H_3O+)_2 = (B_2)_2 \tag{12}$$

$$(H_3O+)_4 = [OH^-] \tag{13}$$

where in each case the symbol in parentheses refers to the amount of that substance formed in the particular reaction indicated by the subscript following the parenthesis. Combination of equations (7), (11), (12) and (13) gives

$$(AB)_1 = [H_3O+] - (B_2)_2 - [OH^-]. \tag{14}$$

Combination of equations (6), (8), (9), (10) and (14) gives

$$[AB] = C_{ab} + [H_3O+] - 2([B_2] - C_{b_2}) - [OH^-]. \tag{15}$$

By definition

$$[H_3O+]\ [OH^-] = K_w \tag{16}$$

$$K_1 = \frac{[H_3O+]\ [AB]}{[A_1]} \tag{17}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O+]\ [B_2]}{[AB]}. \tag{18}$$

The problem of obtaining a single equation which will permit the calculation of hydronium ion concentration in systems of the type now under consideration consists merely in solving the five equations, (5), (15), (16), (17) and (18), in the five unknowns, $[H_3O^+]$, $(OH^-]$, $[A_1]$, $[B_2]$ and [AB] to obtain a single equation with $[H_3O^+]$ as the only unknown quantity.

Combination of equations (5), (17) and (18) gives the expression

$$[AB] = \frac{C_{a_1} + C_{b_2} + C_{ab}}{1 + \frac{[H_3O+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H_3O+]}}. \tag{19}$$

Combination of equations (15), (18), and (19) gives

$$[H_3O+] = \frac{C_{a_1} + C_{b_2} + C_{ab}}{1 + \frac{[H_3O+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H_3O+]}} \left(1 + 2\frac{K_2}{[H_3O+]}\right) - 2C_{b_2} - C_{ab} + [OH^-]. \tag{20}$$

References p. 356.

Combination of equations (16) and (20) gives, upon simplification,

$$[H_3O^+]^4 + [H_3O^+]^3(K_1 + 2C_{b_1} + C_{ab}) + [H_3O^+]^2[K_1(C_{b_1} - C_{a_1}) + K_1K_2 - K_w] - [H_3O^+]\,[K_1K_2(2C_{a_1} + C_{ab}) + K_1K_w] - K_1K_2K_w = 0. \qquad (21)$$

The derivation of this equation is completely general and hence it is applicable to any system involving two acid-base couples which are interrelated through an ampholyte which acts as the base in the first couple and as the acid in the second couple. Like the corresponding equation for systems involving two independent acid-base couples,[2] this equation is very complex, but usually it may be readily simplified when applied to specific problems. A few examples of the applicability of this equation are given in the following section.

SPECIFIC APPLICATIONS OF THE GENERAL EQUATION

1. *Calculation of hydronium ion concentration in solutions containing a dibasic acid only*

For this type of system equation (21) reduces to the form

$$[H_3O^+]^4 + [H_3O^+]^3K_1 - [H_3O^+]^2(K_1C_{a_1} - K_1K_2 + K_w) - [H_3O^+](2K_1K_2C_{a_1} + K_1K_w) - K_1K_2K_w = 0. \qquad (22)$$

Unless the solution is extremely dilute or unless the dissociation constants of the acid are extremely small, $[H_3O^+]^2 \gg K_w$, $K_1K_2 \gg K_w$, and $K_2C_{a_1} \gg K_w$. For these conditions equation (22) may be further simplified to give

$$[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2K_1 - [H_3O^+](K_1C_{a_1} - K_1K_2) - 2K_1K_2C_{a_1} = 0. \qquad (23)$$

This equation is identical with that previously derived by KOLTHOFF AND ROSENBLUM[3] for a system containing a single dibasic acid only. The derivation outlined here has the advantage, however, that the limitations in the applicability of the equation are immediately apparent.

2. *Calculation of hydronium ion concentration in solutions containing an ampholyte only*

For this type of system equation (21) reduces to

$$[H_3O^+]^4 + [H_3O^+]^3\,(K_1 + C_{ab}) + [H_3O^+]^2\,(K_1K_2 - K_w) - [H_3O^+]\,(K_1K_2C_{ab} + K_1K_w) - K_1K_2K_w = 0 \qquad (24)$$

For most systems of practical interest the first, third and fifth terms of this equation are negligibly small in comparison with the second and fourth terms. For these systems equation (24) may be simplified to give

$$[H_3O^+] = \left(\frac{K_1K_2C_{ab} + K_1K_w}{K_1 + C_{ab}}\right)^{1/2} \qquad (25)$$

References p. 356.

Usually $K_2C_{ab} > Kw$ and often $C_{ab} > K_1$, and for these particular conditions equation (25) may be still further simplified to give the familiar relationship

$$[H_3O+] = \sqrt{K_1K_2}. \tag{26}$$

The applicability of these equations may be illustrated by the calculation of the hydronium ion concentration in a 0.100 M solution of potassium bioxalate. For this system $K_1 = 6.5 \cdot 10^{-2}$ and $K_2 = 6.1 \cdot 10^{-5}$. Since K_1 is not small in comparison with C_{ab}, it is apparent that equation (26) is not valid for this system. Application of equation (25) yields a value of $1.55 \cdot 10^{-3}$ for the hydronium ion concentration. The correctness of the value obtained is established by the fact that this value also satisfies equation (24), which is the most general equation for this type of system.

In addition to their utility for the calculation of hydronium ion concentrations in solutions of acid salts, equations (24) to (26) are also applicable to the calculation of hydronium ion concentrations in solutions containing other types of ampholytes such as amino acids and amphiprotic organic reagents.

3. *Calculation of the titration curve for a dibasic acid*

One of the most important applications of equation (21) is in the calculation of the hydronium ion concentrations at various points during the titration of a dibasic acid. Such calculations, especially for points in the vicinity of the first equivalence point, are usually quite difficult by all other methods which have been proposed previously.

The calculation of the precision which may be expected in the titration, with 0.200 M potassium hydroxide, of a 0.200 M solution of oxalic acid to the first equivalence point will serve as one example of the usefulness of equation (21) in calculations of this type. The hydronium ion concentration at the equivalence point in this titration will, of course, be the same as that in a 0.100 M solution of potassium bioxalate. This value has already been calculated in the preceding section and was found to be $1.55 \cdot 10^{-3}$ M. If a comparison solution is employed as an aid in the location of the end point for the titration under consideration, it may be assumed that the titration may be made to within 0.2 pH unit of the desired titration exponent. The actual value of the hydronium ion concentration may then lie anywhere between $1.0 \cdot 10^{-3}$ M and $2.5 \cdot 10^{-3}$ M at the end point. Either of these limits may be employed in calculating the maximum error which may be expected in the titration, but for this particular case the use of the lower limit ($1.0 \cdot 10^{-3}$ M) makes the calculation somewhat simpler. It may be assumed that C_{ab} is not significantly different from 0.100 M at this point in the titration. C_{a_1} is zero at this point. K_1 and K_2 for oxalic acid are $6.5 \cdot 10^{-2}$ and $6.1 \cdot 10^{-5}$ respectively. Substitution of the known values of $[H_3O^+]$, C_{ab}, C_{a_1}, K_1 and K_2

into equation (21) permits the calculation of C_{b_2}, the concentration of oxalate ion corresponding to maximum expected error in this titration. Such a calculation yields a value of $3.4 \cdot 10^{-3}$ M for C_{b_2}. The percentage error in the titration then is equal to $(C_{b_2}/C_{ab}) \cdot 100$ or 3.4 %. It may be concluded, therefore, that this particular titration may be performed with a maximum error of about 3.4 %.

CONCLUSIONS

The **Brönsted** concept offers significant advantages in the consideration of acid-base equilibria in systems containing two acid-base couples which are interrelated through an ampholyte which acts as the base in one couple and as the acid in the second couple. The application of the **Brönsted** concept permits the derivation of a single equation which is valid for calculating hydronium ion concentrations in all systems of this type. The examples of the application of this general equation which have been given illustrate the utility of the equation and point out the general method of its application to calculations of practical interest in analytical chemistry.

SUMMARY

The **Brönsted** concept has been applied to the derivation of a single equation for the calculation of hydronium ion concentrations in solutions containing two dependent acid-base couples. Dependent acid-base couples are defined as couples which involve a common ampholyte, which acts as the base in one couple and as the acid in the second couple. A few specific examples of the application of this equation to practical problems have been discussed.

RÉSUMÉ

La théorie de **Brönsted** a été appliquée au calcul de la concentration en ions H_3O+ dans les solutions renfermant deux couples acide-base dépendants, au moyen d'une seule équation. Ces couples acide-base possèdent un ampholyte commun, qui agit comme base dans l'un des couples et comme acide dans l'autre. Quelques exemples typiques d'application de cette équation sont donnés.

ZUSAMMENFASSUNG

Die **Brönsted**'sche Theorie wurde angewendet, um eine einzige Gleichung zur Berechnung der H_3O+-Ionenkonzentration in Lösungen, welche zwei abhängige Säure-Base-Paare enthalten, abzuleiten. Diese Säure-Base-Paare enthalten einen gemeinsamen Ampholyten, der in dem einen Paar als Base, in dem anderen als Säure wirkt. Einige typische Beispiele für die Anwendung dieser Gleichung auf praktische Probleme wurden erörtert.

REFERENCES

[1] G. Charlot, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 59.
[2] D. D. DeFord, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 345.
[3] I. M. Kolthoff and C. Rosenblum, *Acid-Base Indicators*, McMillan, New York, 1937, p. 10.

Received November 7th, 1950

A QUALITATIVE MICRO-TEST FOR THE PRESENCE OF AN AZOXY GROUP IN AROMATIC SUBSTANCES

by

P. H. GORE AND G. K. HUGHES
School of Chemistry, University of Sydney, N. S. W. (Australia)

INTRODUCTION

A simple test is here described whereby quantities of less than 1 mg of an unknown substance may be rapidly examined for the presence of an azoxy group. It is based on the WALLACH transformation[1,2] of aromatic azoxy compounds with concentrated sulphuric acid, solutions in which there is rapid and considerable darkening to a deep-red or red-brown. This darkening is explained by the intermediate formation of an addition complex[3] of a quinonoid nature.

Whilst azo compounds generally give red solutions in concentrated sulphuric acid, these do not darken appreciably on heating.

In Tables I and II are shown, respectively, the behaviour of a number of azoxy and azo compounds of various types under standardised conditions.

EXPERIMENTAL

Sufficient of the substance (usually 0.5-1 mg, cases marked with asterisk *c.* 0.1 mg) is added to 98% sulphuric acid (1 ml) to produce a light coloured solution. Colours are noted (a) before heating, (b) after 3 sec. heating at 95°, (c) after 30 sec at 95°C and (d) (if no noticeable colour deepening) on heating to boiling. An azoxy group is present if (i) the cold solution rapidly darkens, or (ii) darkening occurs rapidly on warming.

DISCUSSION

The presence of an azoxy group is indicated by rapid darkening of a concentrated sulphuric acid solution, except in the case of polynitroazoxybenzenes, where higher temperatures than 95° are necessary. The rapid darkening observed on boiling such solutions cannot be mistaken for charring (of a compound not containing an azoxy grouping), since the solution rapidly decolourizes on further heating.

The more electrons donating the substituent groups, the faster is the WALLACH transformation[3] and the quicker the colour deepening.

TABLE I

BEHAVIOUR OF AZOXY COMPOUNDS WITH SULPHURIC ACID

Azoxybenzene	Colour			
	Initial	3 sec 95° C	30 sec 95°C	boil
—	lemon-yellow	very deep red	very deep red	—
3,3'-difluoro-	,,	orange	deep orange-red	—
3,3'-dichloro-	,,	orange-red	,,	—
4,4'- ,,	yellow	,,	bright blood red	—
3,3'-dibromo-	lemon-yellow	,,	bright red	—
3,3'-diiodo-	yellow	dark red	intensely dark red-brown	—
α-4-bromo-	yellow orange	deep red-brown	,,	—
β-4- ,,	yellow	,,	,,	—
2,4,6,2',4',6'-hexabromo-	very pale brown	yellow-brown	deep rose-red	—
3,3'-dinitro-	yellow	yellow	yellow	red brown very light brown
3,5,3',5'-tetranitro-	pale yellow	pale yellow	light yellow-brown	red-brown very pale brown
α-4-nitro-	greenish yellow	greenish yellow	orange-red	—
β-4-nitro-	pale yellow	orange-red	deep blood red	—
2,2'-dimethyl-	orange-brown	chocolate brown	intensely dark brown	—
4,4'-dimethyl-	orange	intensely dark blood red	deep red-brown	—
4,4'-diphenyl-	deep red	deep tyrian purple	purplish brown	—
2,2'-dimethoxy-	yellow-brown	olive green deep green very dark royal blue	deep bluish purple	—
4,4'-dimethoxy-	yellow-brown	deep red-brown	deep chocolate brown	—

This test cannot be applied to cyclic azoxy compounds, such as benzocinnoline oxide, which do not undergo the WALLACH transformation[3]. The test should not be regarded as conclusive for aromatic substances containing iodine, since compounds with reactive iodo-groups (e.g. *p*-iodophenol, *o*-iodo-aniline) show a similar (if somewhat less rapid) colour darkening.

The spectacular colour changes with 2,2'-dimethoxyazoxybenzene is paralleled by 6,6'-dinitro-3,4,3',4'-tetramethoxyazoxybenzene[4], the explanation possibly being related to the case of 4,4'-diethoxy-1,1'-dinaphthyl[5].

References p. 359.

TABLE II

BEHAVIOUR OF AZO COMPOUNDS WITH SULPHURIC ACID

Azobenzene	Colour			
	Initial	3 sec. 95°C	30 sec. 95°C	boil
—	light yellow	light yellow	light yellow	No Change
4-bromo-	deep orange	deep orange	deep orange	
3,3′-dinitro- -4-benzoyloxy	deep yellow	deep yellow	deep yellow	
4-hydroxy-	deep red	deep red	deep red	
4-hydroxy- -4′-dimethylamino	chocolate brown	chocolate brown	chocolate brown	
2,4-dihydroxy- -4′-methoxy	deep chocolate brown	deep chocolate brown	deep chocolate brown	
3-(3″-chloro- -benzeneazo)- -4-hydroxy-3′- -chloro	deep blood red	deep blood red	deep blood red	

SUMMARY

The presence of an azoxy group in aromatic substances can be demonstrated by warming a solution in concentrated sulphuric acid, when rapid darkening occurs.

RÉSUMÉ

On peut déceler la présence d'un groupe azoxy dans les corps aromatiques par l'acide sulfurique concentré. La solution fonce rapidement à chaud.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gegenwart einer Azoxy-Gruppe in einer aromatischen Verbindung kann durch rasches Dunkelwerden beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen werden.

REFERENCES

[1] O. Wallach and L. Belli, *Ber.*, 13 (1880) 550.
[2] P. H. Gore and G. K. Hughes, *Australian J. Sci. Research*, 3A (1950) 136.
[3] P. H. Gore and G. K. Hughes, unpublished work.
[4] G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 111 (1917) 116.
[5] G. Baddeley, P. Graddon and J. Kenner, *Nature*, 160 (1947) 187.

Received July 28th, 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

III. THE TITRATION OF VARIOUS OXIDISING AGENTS

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the first paper of this series[1] it was suggested that mercurous nitrate might be used for titrating many oxidising agents besides ferric iron, by adding a small amount of a solution of ferrous iron to act as a carrier. When this reaction was tried, it was found that the re-oxidation of the reduced iron was too slow to be of practical value. However, when an excess of a ferrous solution was added, the oxidation took place instantaneously, and an amount of ferric iron equivalent to the original amount of oxidising agent was produced, and could be titrated with mercurous nitrate in the usual way.

It was found possible to determine dichromate, ceric sulphate, vanadate, permanganate, chlorate, hydrogen peroxide and persulphate in this way. Other oxidising agents which might react in the same way were not examined, e.g. nitrate[2]. The fact that dichromate may be titrated by this procedure is of importance, since it provides a ready means of standardising the mercurous nitrate solution. Otherwise, it is necessary to standardise by the calomel method, or against a ferric alum solution which has been standardised by some other means. Although some samples of ferric alum are sufficiently pure to be used directly as a standard, we have occasionally found other samples which were impure. Until the reaction with potassium dichromate was discovered it was always our practice to standardise the mercurous nitrate against a previously standardised ferric alum solution.

It is almost certain that the method might be extended to the indirect determination of lead and barium after precipitation as the chromates, and solution of the washed precipitates in acid, since neither barium nor lead interferes with the mercurous nitrate titration[3]. If barium can be determined in this way the method should also be applicable to the determination of sulphates by the conventional barium chromate method.

Finally by using mercurous nitrate in conjunction with a standard solution of ferric alum, it might be possible to determine reducing agents, such as hydroquinone, which reduce ferric iron, by adding excess of the standard ferric alum and back-titrating with mercurous nitrate.

RESULTS

Titration of various oxidising agents

Potassium Dichromate

ml of 0.1*N* Dichromate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	25.00
25.00	25.02
20.00	20.00
20.00	19.98
20.00	20.00
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.02
5.00	5.00

Ceric Sulphate

ml of 0.1*N* Ceric Sulphate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.02
20.00	20.02
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	5.02

Potassium Permanganate

ml of 0.1*N* Permanganate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	24.98
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	15.02
10.00	9.98
10.00	10.00
5.00	5.02

Potassium Persulphate

ml of 0.1*N* Persulphate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	25.00
25.00	24.98
20.00	20.02
20.00	19.98
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	9.98
5.00	5.00

Hydrogen Peroxide

ml of 0.1*N* Peroxide	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	24.96
20.00	20.00
20.00	19.98
20.00	20.00
15.00	15.02
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	4.98

Potassium Chlorate

ml of 0.1*N* Chlorate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
20.00	19.96
15.00	15.00
15.00	14.98
10.00	10.00
5.00	4.98

References p. 363.

Sodium Vanadate

ml of 0.1*N* Vanadate	ml of 0.1*N* $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	24.98
25.00	25.02
20.00	20.00
20.00	20.00
20.00	20.00
15.00	15.00
15.00	14.98
10.00	10.00
5.00	5.00

EXPERIMENTAL

0.1*M* Mercurous nitrate was prepared and standardised as described in a previous paper[5]. The ferrous iron solution was prepared by dissolving sufficient ferrous ammonium sulphate in 0.7*N* sulphuric acid to give an approximately 0.1*N* solution. If this solution is free from ferric iron, the amount added need not be measured exactly, but if traces of ferric iron are present, a carefully measured amount should be added, and a blank correction made.

Potassium Dichromate. A solution of 0.1*N* potassium dichromate was transferred to a conical flask, and an amount of ferrous iron solution added equivalent to about double that of the dichromate. 10 ml of 40 per cent ammonium thiocyanate were added, and the ferric iron produced was titrated in the usual way. At the end-point the solution was pale green due to trivalent chromium. On standing for some time the colour intensified to a bright green.

Ceric Sulphate. The ceric sulphate solution was standardised against ferrous propylenediamine sulphate[4]. Measured quantities were treated with the ferrous iron solution, and the titration completed as described above.

Sodium Metavanadate. An approximately 0.1*N* solution of sodium metavanadate was prepared and standardised by reducing with sulphur dioxide, and titrating with standard permanganate.

Measured amounts of vanadate were determined by titration with standard mercurous nitrate using exactly the same procedure as before. The solution was pale blue at the end-point.

Potassium Permanganate. Potassium permanganate was standardised against ferrous propylenediamine sulphate.

Measured amounts were determined exactly as before using standard mercurous nitrate.

Hydrogen Peroxide. Hydrogen peroxide was standardised by titration against standard permanganate. Suitable amounts were then determined as before using mercurous nitrate.

Potassium persulphate. Potassium persulphate was standardised by adding a measured excess of standard ferrous ammonium sulphate, warming to 80° C., cooling, and back-titrating the excess ferrous ammonium sulphate with standard permanganate.

In the determination using mercurous nitrate, the solution, was warmed to 80° C. after the addition of the ferrous iron solution, rapidly cooled, ammonium thiocyanate added, and the titration completed as before.

Potassium Chlorate. The potassium chlorate solution was standardised gravimetrically by reducing to chloride and precipitating as silver chloride.

Suitable amounts were treated with the ferrous iron solution, heated just to the boiling-point, cooled rapidly to room temperature, and the titration continued in the usual way. When the solution was not brought just to the boiling-point (there is no need to boil longer) some of the chlorate was not reduced, and a shifting end-point was obtained due to the continued slow reduction of the chlorate by the residual ferrous ions. There is also some risk of the chlorate reacting with thiocyanate to form polymerised products. It is essential, therefore, to ensure that reduction of chlorate is complete before adding the thiocyanate.

SUMMARY

It has been found that when excess of a solution containing ferrous ions is added to certain oxidising agents, the equivalent amount of ferric iron produced can be titrated accurately with mercurous nitrate, enabling the original oxidant to be assessed. Oxidising agents which have been determined in this way are potassium permanganate, potassium persulphate, ceric sulphate, sodium vanadate, potassium chlorate, hydrogen peroxide and potassium dichromate. The last substance provides a convenient primary standard for the standardisation of mercurous nitrate solutions.

RÉSUMÉ

Lorsqu'on traite certains oxydants par une solution de fer(II) en excès, le fer (III) formé peut être titré avec précision au moyen de nitrate de mercure(I); ce qui permet de doser ces substances oxydantes. On peut analyser de cette façon les composés suivants: permanganate de potassium, persulfate de potassium, sulfate de cérium(IV), vanadate de sodium, chlorate de potassium, peroxyde d'hydrogène et dichromate de potassium. Ce dernier peut être utilisé comme substance de référence.

ZUSAMMENFASSUNG

Werden gewisse Oxydationsmittel mit einem Überschuss einer II-wertiges Eisen enthaltenden Lösung versetzt, so kann das gebildete III-wertige Eisen genau mit Mercuronitrat titriert werden; auf diese Weise können die oben erwähnten Oxydationsmittel bestimmt werden. Die folgenden Oxydationsmittel wurden analysiert: Kaliumpermanganat, Kaliumpersulphat, CerIV-sulphat, Natriumvanadat, Kaliumchlorat, Wasserstoffperoxyd und Kaliumbichromat. Die letztgenannte Substanz kann zum Einstellen der Mercuronitratlösung dienen.

REFERENCES

[1] R. Belcher and T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 260.
[2] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell and B. Moskovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1454.
[3] R. Belcher and T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 268.
[4] A. J. Nutten, *ibid.*, 3 (1949) 433.
[5] R. Belcher and T. S. West, *ibid.*, 5 (1951) 265.

Received October 13th, 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

IV. THE DETERMINATION OF COPPER

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the course of investigating the interference of various cations in the titration of ferric iron with mercurous nitrate, it was noted that when copper was present, the increase in titre above that required by the ferric iron present was always proportional to the amount added. This suggested that in some way copper was oxidising equivalent amounts of ferrous iron, and that it might be possible to determine copper (in the absence of ferric iron) by adding an excess of the ferrous ion, and titrating the ferric iron produced. When solutions of ammonium thiocyanate and ferrous ammonium sulphate were added to a standard solution of copper sulphate, the intense blood-red colour of ferric thiocyanate appeared, together with a white precipitate of cuprous thiocyanate. Moreover, on titrating in the usual way with mercurous nitrate, the amount of mercurous nitrate consumed was equivalent to the amount of copper present. It was thus found possible to determine copper by this method. The end-point was quite sharp even in the presence of the precipitated cuprous thiocyanate. Some of the results obtained are included in Table I.

At first sight this reaction seems unusual, since the cuprous ion will normally reduce ferric iron to the ferrous condition, but a consideration of the equilibria involved reveals that this reaction can be predicted on theoretical grounds under the particular conditions used.

Under the usual conditions of reaction the equilibrium constant of the reaction is determined as follows:

$$Cu^{+} + Fe^{+3} \rightleftharpoons Cu^{+2} + Fe^{+2} \qquad E_0 = +0.604 \text{ volt.}$$

$$-\Delta G = nFE = RT\log_e K, \text{ hence } E_0 = \frac{RT}{nF}\log_e K$$

$$\log_{10}K_1 = \frac{0.604}{0.059} = 10.23 \text{ and } K_1 = 1.7\cdot 10^{10}$$

i.e. the cuprous ion will readily reduce the ferric ion

In the presence of thiocyanate ions

$$CNS^- + Cu^{+2} + Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + CuCNS$$

On splitting up this reaction

$$CuCNS \rightleftharpoons Cu^{+2} + CNS^- + e \qquad E_o = -0.615 \text{ volt}$$

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e \qquad E_o = -0.771 \text{ volt}$$

$$\text{Subtracting: } CuCNS + Fe^{+3} \rightleftharpoons Cu^{+2} + e \qquad E_o = 0.156$$

$$\log_{10} K_2 = \frac{0.156}{0.059} = 2.644 \text{ and } K_2 = 4.4 \cdot 10^2$$

i.e. cuprous thiocyanate will reduce ferric iron though not very rapidly.

In the presence of a large excess of thiocyanate, all the ferric iron formed is immediately complexed to form ferri-thiocyanate ion, the reaction being

$$[Fe(CNS)_6]^{-3} + CuCNS \rightleftharpoons Cu^{+2} + Fe^{+2} + 7CNS^-$$

From the reactions

$$CuCNS + Fe^{+3} \rightleftharpoons Cu^{+2} + Fe^{+2} + CNS^- \qquad K_2 = 4.4 \cdot 10^2$$

$$\text{and } [Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons Fe^{+3} + 6\,CNS^- \qquad K_3 = 8 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{On adding: } CuCNS + [Fe(CNS)_6]^{-3} \rightleftharpoons Fe^{+2} + Cu^{+2} + 7CNS^-. \qquad K_4 = 3.5 \cdot 10^{-7}$$

i.e. the reaction will proceed from right to left so that in the presence of a large amount of thiocyanate, cupric ions actually oxidise ferrous ions.

Under the actual experimental conditions

$$K_4 = \frac{[Cu^{+2}][Fe^{+2}][CNS^-]^7}{[CuCNS][(Fe(CNS)_6)^{-3}]} = 3.5 \cdot 10^{-7}$$

[CuCNS] can be taken as unity, since the compound is virtually insoluble, and also $[CNS]^- = 0.6M$

$$\text{Hence} \quad \frac{[Cu^{+2}][Fe^{+2}]}{[(Fe(CNS)_6)^{-3}]} = \frac{3.5 \cdot 10^{-7}}{0.6^7} = 1.25 \cdot 10^{-5}$$

and since approximately twice the equivalent amount of ferrous iron solution is added to the cupric copper solution

so $[Fe^{+3}] \doteqdot [Fe^{+2}]$

and $[Cu^{+2}] = 1.25 \cdot 10^{-5}$

Hence the cupric ions are virtually all reduced to the cuprous state.

In the course of the titration with mercurous nitrate, the ferric ions will be reduced to ferrous ions, and the reaction will be forced even further to completion so that the reaction

$$Fe^{+2} + Cu^{+2} + 7\,CNS^- \rightleftharpoons CuCNS + [Fe(CNS)_6]^{-3}$$

goes completely from left to right.

TABLE I

TITRATION OF COPPER WITH MERCUROUS NITRATE

ml of 0.1M $CuSO_4$ soln.	ml of 0.1N $Hg_2(NO_3)_2$
25.00	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	19.98
15.00	15.00
15.00	15.00
10.00	10.00
10.00	9.98
5.00	5.00
3.00	3.02

EXPERIMENTAL

A 0.1M solution of copper sulphate was prepared and standardised gravimetrically by the cuprous thiocyanate method. The solutions of mercurous nitrate, ammonium thiocyanate, and ferrous ammonium sulphate were prepared as described in a previous paper in the series [1].

Excess of ferrous ammonium sulphate was added to suitable amounts of the copper solution, and 10 ml of 40 per cent ammonium thiocyanate solution for each 20 ml of 0.1M copper sulphate. The solution was then titrated with 0.1M mercurous nitrate, the end-point being detected to within one drop in the presence of the cuprous thiocyanate. No visible adsorption of ferric thiocyanate took place on the precipitate.

The reaction was investigated for amounts of copper ranging from 20 to 150 mg using 0.1M mercurous nitrate.

The oxidation potentials used in the calculation described in this paper, were taken from LATIMER, *Oxidations Potentials*, Prentice-Hall, New York, 1938.

SUMMARY

It has been found that in the presence of excess thiocyanate ions, cupric copper will oxidise ferrous ions. Use has been made of this reaction to determine copper by titration of the ferric iron produced, with mercurous nitrate. Although this reaction is the reverse of that usually observed, where the cuprous ion reduces the ferric iron, it has been found that the large excess of thiocyanate is responsible for this effect.

RÉSUMÉ

Il est possible, en présence d'un excès d'ions thiocyaniques, d'oxyder le fer (II) par le cuivre(II). On peut utiliser cette réaction pour le dosage du cuivre, en titrant

---

[1] R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 265.

ensuite le fer(III) formé, par le nitrate de mercure(I). En l'absence de l'ion thiocyanique c'est le cuivre(I) qui réduit le fer(III).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass, in Gegenwart eines Überschusses an Thiocyanationen, Kupfer II-Ionen Eisen II-Ionen oxydieren. Man kann von dieser Reaktion zur Bestimmung des Kupfers Gebrauch machen, indem man das gebildete III-wertige Eisen mit Mercuronitrat zurücktitriert. Meistens verläuft die Reaktion so, dass das I-wertige Kupfer das III-wertige Eisen reduziert; für den hier beobachteten entgegengesetzten Verlauf ist der grosse Überschuss an Thiocyanationen verantwortlich.

Received October 13th, 1950

VERWERTUNG DER HALOGENCYANIDBILDUNG IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE *

V. JODOMETRISCHES VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER CHLORITE NEBEN HYPOCHLORITEN UND CHLORATEN

von

E. SCHULEK UND P. ENDRÖI
Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität, Budapest (Ungarn)

Zur jodometrischen Bestimmung der Chlorite kann zwar nach W. BRAY [1] die Gleichung

$$ClO_2^- + 4\,J^- + 4\,H^+ = 2\,H_2O + Cl^- + 2\,J_2 \qquad (1)$$

im mässig saurer Lösung zugrunde gelegt werden, doch ist diese Methode in Gegenwart von Hypochloriten und Chloraten, von den fast immer vorhandenen Begleitionen der Chlorite unbrauchbar. Durch entsprechende Wahl der Wasserstoffionenkonzentration ist es zwar möglich die störende Wirkung der Chlorate zu beheben, die sichere Ausschaltung der Hypochlorite blieb aber weiter ein ungelöstes Problem der jodometrischen Chloritbestimmung.

FOERSTER und DOLCH[2] bedienten sich zur Entfernung der Hypochlorite in bikarbonathaltiger-Lösung einer Arsenitlösung im Überschuss: Nach jodometrischem Messen des Arsenitüberschusses wurde das Reaktionsgemenge mässig angesäuert und das Chlorit durch Titrieren des ausgeschiedenen Jods ermittelt. Nach BRAY[1] soll das Arsenit in mit Kohlsäure gesättigter Lösung auch durch das Chlorit oxydiert werden. Nach KOLTHOFF[3] verläuft diese Oxydation in alkalibikarbonathaltiger Lösung nur langsam. Das Verfahren von SCHLEICHER und WESLY[4], sowie dasjenige von LEWIN und GHIRON [5] sollen eben nur erwähnt werden.

Im Rahmen unserer Arbeiten mit Halogencyaniden[6] haben wir nun auch die Frage untersucht, ob das Kaliumcyanid mit Chloriten in schwach alkalischer Lösung etwa nicht reagiert.

Da uns reines Alkalichlorit nicht zur Verfügung stand, versuchten wir nach der Vorschrift von BRAY reines ClO_2 herzustellen, welches dann nach ihm in überschüssiger Alkalilauge glatt nach der Gleichung

$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \qquad (2)$$

---

* IV: siehe *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 252.

Literatur S. 374.

reagiert. Die Reaktion verläuft allerdings nur in einigen Stunden vollständig.

Das ClO_2 wurde nach BRAY[7] aus Kaliumchlorat und Oxalsäure entwickelt und in *N* Natronlauge geleitet. Der Gasstrom enthielt allerdings auch CO_2, aber trotzdem verschwand alsbald, innerhalb einer Stunde sicher, die vom freien ClO_2 herrührende gelbe Farbe der alkalischen Lösung, als ein Zeichen, dass wir Alkalichlorit erhielten. Die Konzentration der etwa 0.01 *N* $NaClO_2$ war anfangs schwankend, blieb aber später eine längere Zeit beständig.

In den Vorversuchen bestimmten wir den Wirkungswert von unserer Natriumchloritlösung, welche auch die gleiche Stärke an Natriumchlorat aufwies. Zu diesem Zweck wurden genau gemessene Anteile der Chloritlösung in einem 200-er Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel auf etwa 60 ml verdünnt und nach Hinzufügen von etwa 1 g KJ mit 5-7 ml 25%-iger Phosphorsäure angesäuert. Nach 2-3 Minuten wurde das freigelegte Jod wie üblich gemessen. In Parallelversuchen versetzten wir die chlorithaltige Lösung noch vor dem Ansäuern mit 5%-iger KCN-Lösung um nach 1-2 Minuten Wartezeit weiter so zu verfahren wie oben beschrieben. Wie aus den Versuchsdaten der Tabelle I herauszulesen ist, ist der Thiosulfatverbrauch in jenen Versuchen grösser, wo keine KCN-Lösung verwendet wurde. Da der Minderverbrauch an Thiosulfat als von der Menge des angewandten Chlorits bedingt zu sein sich zeigte und durch Hinzufügen von frisch gesättigtem Chlorwasser vor der KCN-Zugabe sich nicht zu beeinfliessen liess, konnte mit recht angenommen werden, dass unser nach BRAY's Vorschrift entwickelte ClO_2 ausser CO_2, auch Chlorgas enthielt, deren Menge von den Versuchsbedingungen abhängig 2-3 % erreichen kann.

TABELLE I

ClO_2^- in aequivalenter Menge 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt ml	Nach der Bereitung bis zur Untersuchung verlaufene Zeit	Gesättigtes frisches Chlorwasser ml	5%-ige KCN-Lösung ml	25%-ige H_3PO_4 ml	Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
1.97	20 min	—	—	5	2.06
1.97	20 ,,	—	3	6	1.99
1.97	1 h	—	—	5	2.05
1.97	1 ,,	—	3	6	1.97
1.97	2.5 h	—	—	5	2.05
1.97	2.5 ,,	—	3	6	1.97
1.97	3 Tage	—	—	5	2.05
1.97	3 ,,	—	3	6	1.97
3.94	3 ,,	—	—	8	4.10
3.94	3 ,,	—	3	10	3.95
1.97	20 min	5	3	6	1.97
3.95	3 Tage	5	3	10	3.95

Literatur S. 374.

Dass es sich hier tatsächlich um Cl_2, bzw. Hypochlorit handelt, glauben wir damit bestätigt zu haben, dass wir die Versuche anstatt mit KCN, mit As_2O_3-Lösung in kleinem Überschuss, allerdings in bikarbonathaltigem Medium wiederholt haben. Arbeiteten wir so, dass die Wartezeit nach der Arsenitzugabe genügend klein etwa 20 Sekunden gewählt wurde, so stimmten die Werte mit den Werten, die in Versuchen anstatt mit Arsenit mit KCN erhalten waren, genau überein (Tabelle II). Nun untersuchten wir unsere KCN-Methode, wie sie sich bezüglich Wartezeit nach der KCN-Zugabe verhält. Nach den Versuchsdaten der Tabelle III erwies sich die Methode als von der Wartezeit weitaus unabhängig.

Im Besitze all' dieser Versuchsdaten kann nach unserer Meinung gesagt werden, dass zur Bestimmung der Chlorite neben Hypochloriten die zur Beschreibung gelangende Cyanidmethode, wegen ihrer Einfachheit und Eindeutigkeit der

TABELLE II

ClO_2^- in aequivalenter Menge 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt ml	0.01 *N* ClO^- Lösung verwendet ml	5%-ige KCN-Lösung ml	0.01 *N* As_2O_3-Lösung ml	Wartezeit nach der Arsenitzugabe	25%-ige H_3PO_4 ml	Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
2.68	—	—	—	—	6	2.74
2.68	—	3	—	—	6	2.68
2.68	—	—	1	5 min	6	2.64
2.68	—	—	1	2 ,,	6	2.65
2.68	—	—	1	20 sec	6	2.68
2.68	—	—	0.8	20 ,,	6	2.68
2.68	2	—	2.5	20 ,,	6	2.70
2.68	2	—	3	20 ,,	6	2.68

TABELLE III

ClO_2^- in aequivalenter Menge 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt ml	0.1 *N* ClO^- Lösung verwendet ml	5%-ige KCN-Lösung ml	Wartezeit nach der KCN-Zugabe min	25%-ige H_3PO_4 ml	Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml
2.68	—	3	1	6	2.68
2.68	2	3	1	6	2.68
2.68	—	3	10	6	2.67
2.68	2	3	10	6	2.68
2.68	—	3	30	6	2.67
2.68	2	3	30	6	2.68

Literatur S. 374.

Arsenitmethode weitaus überlegen ist. Das Grundprinzip der Cyanidmethode kann in einigen Worten zusammengefasst werden. Das alkalisch reagierende Reaktionsgemisch (Hypochlorite, Chlorite und Chlorate enthaltend) wird mit KCN versetzt um das Hypochlorit als $Cl^{-\delta}$—CN zu binden. Nun steht der jodometrischen Chloritbestimmung nichts im Wege.

Die Ausführung der Methode wird im folgenden angegeben.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Nötige Reagenzien:

5%-ige KCN-Lösung (frisch bereitet)
25%-ige Phosphorsäure
0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit 1 % *iso*Butylalkohol konserviert)
1%-ige Stärkelösung (mit 0.1 % Salizylsäure konserviert)

Genau gemessene Anteile der alkalischen Chloritlösung die allerdings beliebige Mengen Chloride, Hypochlorite und Chlorate enthalten darf — etwa 0.25-2.5 mg Chloritchlor, bzw. 0.5-5 mg Chlorition entsprechend — werden in einem 200-er Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel auf etwa 70-100 ml verdünnt. Von dem Hypochloritgehalt abhängig versetzt man nun die Flüssigkeit mit 2-5 ml KCN-Lösung und schüttelt mehrmals durch. Während des Schüttelns lockert man den Glasstöpsel mehrmals, damit die Flüssigkeit auch neben dem Stöpsel sich erneuert. Nach Hinzugabe von 0.5-1.0 g KJ säuert man die Lösung mit so viel 25%-iger Phosphorsäure an, dass die Lösung an freier Phosphorsäure einen Gehalt von etwa 1-1.5 % aufweist. Nach etwa 5 Minuten wird das ausgeschiedene Jod mit 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator titriert. — 1 ml 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.0887 mg Chloritchlor, bzw. 0.1687 mg Chlorit.

Aus den Versuchsdaten der Tabelle IV lässt sich die Genauigkeit der in Vorschlag gebrachten Methode beurteilen.

Im Besitze des beschriebenen einfachenen und eindeutigen Verfahrens war es für uns sehr einfach das nach verschiedenen Vorschriften hergestellte ClO_2-Gas auf Cl_2 bzw. Cl_2-Gas auf ClO_2 zu prüfen.

1) Das aus $KClO_3$ und Oxalsäure nach der Gleichung

$$2\,HClO_3 + H_2C_2O_4 = 2\,ClO_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \,\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

hergestellte ClO_2 enthielt etwa 2-3 Gew. % Cl_2.

2) Das aus $KClO_3$ und Salzsäure sich entwickelnde Gas — wenn das Reaktionsgemenge nicht erwärmt worden ist — enthielt bloss etwa 10 % an ClO_2. Wurde das Gas unter Erwärmen entwickelt, so erhöhte sich der Gehalt an ClO_2 etwa

TABELLE IV

ClO_2^- in aequivalenter Menge 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt ml	0.1 *N* ClO^- Lösung verwendet ml	5%-ige KCN-Lösung ml	Verbraucht 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung ml		ClO_2^- mg		Δ in %-en
			Einzeln	im Mittelwert	Einwage	Gefunden	
2.88	—	—	2.95				
2.88	—	2	2.88 2.89	2.88	0.485	0.485	0
2.88	5	3	2.88 2.88	2.88	0.485	0.485	0
7.20	—	2	7.18 7.21	7.19	1.214	1.213	-0.1
7.20	5	3	7.17 7.19	7.18	1.214	1.211	-0.2
14.40	—	2	14.37 14.39	14.38	2.427	2.425	-0.1
14.40	5	3	14.40 14.39	14.40	2.427	2.427	0

auf das doppelte. Die Hauptmenge des Gases bestand aus Cl_2. Die von manchen Lehrbüchern (SCHMIDT, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie I*, VII. Auflage, Friedrich Vieweg u. Sohn A. G., Braunschweig (1933) 244) angegebene Reaktionsgleichung

$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 \qquad (4)$$

dürfte also nur für ganz bestimmte Verhältnisse (Temperatur, Konzentrationverhältnisse) ihre annähernde Gültigkeit haben. Eben so wenig kann die Reaktionsgleichung von LUTHER UND MAC DAUGALL[8] als allgemein gültig betrachtet werden:

$$2\,HClO_3 + 2\,HCl = 2\,ClO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (5)$$

Der Reaktionsmechanismus scheint stark temperatur- und konzentrationsabhängig zu sein.

Ein Reaktionsgemisch-bestehend aus 0.5 g $KClO_3$ und 6 g 25%-ige Salzsäure, nach 10 Minuten Abkühlen in kaltem Wasser auf 100 ml ergänzt, kann also keinesfalls als besonders reines Chlorwasser hingestellt werden[9].

Literatur S. 374.

Das Reaktionsgemisch wurde auf seinem Cl_2-bzw. ClO_2-Gehalt folgendermassen untersucht. In einen 300-er Bromierungskolben mit angeschlieffenem Flüssigkeitsbehälter[10] wurde 0.50 $KClO_3$ eingewogen und mit seinem Flüssigkeitsbehälter verschlossen. Aus dem Kolben wurde Luft ausgepumpt und durch den Behälter 6.0 g 25%-ige HCl in den Kolben gelassen. Das Reaktionsgemenge wurde nun auf 10 Minuten in kaltes Wasser gestellt, dann unter ständigem Abkühlen mit 60 ml Wasser verdünnt und durchgeschüttelt. Nach Lösen der Gase wurde endlich Lauge (5.7 g NaOH in 20 ml Wasser) in den Kolben gesaugt. Das so hergestellte Reaktionsgemenge wurde in einen 100-er Messkolben überspüllt und auf 100 ml ergänzt. Genau 5 ml Anteile dieser Lösung wurden nun teils nach der Cyanid-, teils nach der Arsenitmethode untersucht. Aus den in der Tabelle V zusammengefassten Versuchsdaten lässt sich berechnen, dass die in der Lösung alkalisch gebundenen Gase etwa 21 Gew. % ClO_2 enthalten.

TABELLE V

5%-ige KCN-Lösung verwendet ml	0.1 *N* As_2O_3-Lösung verwendet ml	0.1 *N* $Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht ml
—	—	7.02
3	—	1.53
—	7	1.51

3) Wurde das ClO_2 aus $KClO_3$ und konz. H_2SO_4 entwickelt, so erwies sich das ClO_2, der Reaktionsgleichung

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

entsprechend als praktisch chlorfrei (etwa 2 Gew. % Cl_2).

4) Ein von uns frisch bereiteter, sowie ein aus dem Handel bezogener Chlorkalk, dann eine aus dem Handel bezogene hypochlorithaltige Bleichlösung ("Hypo") erwies sich als praktisch chloritfrei.

Über den Reaktionsmechanismus der $HClO_3$-Reduktion wird nach Beendigung unserer diesbezüglichen Versuche berichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach Feststellung der Verfasser reagieren die Chlorite in alkalischer Lösung mit dem Cyanidion nicht, während die Hypochlorite unter denselben Verhältnissen $Cl^{-\delta}$-CN liefern. Da die Chlorite in schwach saurer Lösung aus Jodiden Jod freimachen, steht der jodometrischen Chloritbestimmung nichts im Wege. Die verschiedenen Vorschriften zur ClO_2-, bzw. Cl_2-Entwicklung aus Chloraten wird kritisch besprochen.

Literatur S. 374.

SUMMARY

In alkaline medium, hypochlorites react with cyanide under formation of $Cl^{-\delta}$-CN This experience is used by the authors for the iodometric determination of chlorites. The different methods described for generation of Cl_2- and ClO_2- gases resp. from chlorates, are critically reviewed.

RÉSUMÉ

Les hypochlorites, contrairement aux chlorites, réagissent, en milieu alcalin, avec les cyanures pour donner $Cl^{-\delta}$-CN. Ces expériences ont permis aux auteurs d'effectuer des dosages de chlorites par iodométrie. Les différentes méthodes décrites pour l'obtention des gaz Cl_2 et ClO_2 à partir des chlorates sont passées en revue.

LITERATUR

[1] W. Bray, *Z. phys. Chem.*, 54 (1905) 576.
[2] F. Foerster und P. Dolch, *Z. Elektrochem.*, 23 (1917) 138.
[3] I. M. Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 41 (1922) 742.
[4] A. Schleicher und W. Wesly, *Z. anal. Chem.*, 65 (1924/25) 409.
[5] G. P. Lewin und D. Ghiron, Dissertation Mailand, 1933.
[6] E. Schulek, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 79; 5 (1951) 245, 252.
[7] W. Bray, *Z. anorg. Chem.*, 48 (1906) 232.
[8] R. Luther und F. H. MacDougall, *Z. phys. Chem.*, 62 (1908) 199.
[9] S. Morsonyi, *A Gyógyszerész* (Ungarisch), (1948 II) 15/16.
[10] E. Schulek und O. Clauder, *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 387.

Eingegangen den 28. September 1950

DIE BESTIMMUNG DES GESAMTSCHWEFELS IN VULKANISIERTEN GUMMIMISCHUNGEN

von

HORST FREY

Veith-Gummiwerke A. G., Höchst/Odw. (Deutschland)

Im allgemeinen wird bei der Analyse vulkanisierter Kautschukmischungen der Schwefel in einem Oxydationsaufschluss zu Sulfat oxydiert und letzteres als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt.

Zur Verbesserung dieser gravimetrischen Sulfatbestimmung gibt es viele Vorschläge[1-10]. Solche Verbesserungen waren nötig; einmal, weil Bariumsulfatkristalle sehr fein sind, so dass man die Niederschläge gewöhnlich längere Zeit der Ruhe überlassen muss, bevor sie eine einigermassen gut filtrierbare Form angenommen haben. Die Vorschläge zur Erzielung einer möglichst schnellen Kristallvergrösserung oder Koagulationseffekten[5-9] resultieren aus der in der Industrie üblichen Forderung nach Schnelligkeit. Zum anderen zielt eine Anzahl von Vorschlägen darauf ab, den Einfluss gewisser Kationen, deren Anwesenheit sich störend auf die Bestimmung auswirkt, entweder durch Abtrennung oder durch Maskierung auszuschalten[1-4].

Die Störungen durch Kationen sind praktisch unkontrollierbar, weil positive und negative Fehler zusammenwirken. Chrom und Eisen bilden lösliche Sulfatkomplexe und verursachen so negative Fehler (siehe Tab. I). Andererseits reisst Bariumsulfat während der Fällung Eisen- und Chromionen mit und schliesst sie unauswaschbar ein; dadurch entstehen positive Fehler. In gleichem Sinne stören Alkalisalze[10]. Die Fehlermöglichkeiten, die Calziumsalze verursachen, haben Goehring und Darge beschrieben[22].

Die schnellen volumetrischen Sulfatbestimmungsverfahren[11-19] arbeiten nur bei Abwesenheit störender Kationen zuverlässig.

Der Betrag der Störung durch Alkalisalze, Ferri- und Ferrosalze und dreiwertige Chromsalze hängt natürlich davon ab, in welcher Konzentration diese Salze relativ zum vorhandenen Sulfat vorliegen. Für die Kautschukanalyse kommt die Alkalistörung dann in Betracht, wenn der Oxydationsaufschluss mit Natriumperoxyd in der Parrbombe erfolgt und anschliessend Bariumsulfat gefällt wird[10]. Die Eisen- und Chromstörungen treten grob gesehen bei der Analyse von Mischungen auf, die Eisenoxyd- oder Chromoxydfarbstoffe enthalten. Wir wissen

Literatur S. 379.

TABELLE I

EINFLUSS VON CHROMOXYDFARBSTOFF BEI DER SCHWEFELBESTIMMUNG IN VULKANISIERTER MISCHUNG BEI VERSCHIEDENEN ARBEITSMETHODEN. THEORETISCHER WERT: 1.53 % S.

Arbeitsweise	% S	% Fehler
Hydroxyd-Abtrennung	1.07 1.23	— 30 — 20
Dreiwertiges Chrom	1.54 1.32 1.22 1.55 1.47	+ 0.65 — 13.7 — 20.3 + 1.3 — 3.9
Maskierung mit Tannin	1.54 1.51 1.51 1.47 1.54 1.54	+ 0.65 — 1.3 — 1.3 — 3.9 + 0.65 + 0.65
Maskierung mit Essigsäure	1.74 1.73 1.73	+ 13.7 + 13 + 13
Wofatit-Benzidin	1.52 1.53 1.53	— 0.65 ± 0 ± 0

aber aus Erfahrung, dass manche Kaolin- und Kreidesorten, wie sie in der Gummiindustrie Verwendung finden, für den Analytiker recht beachtliche Eisenmengen enthalten; wenn solche Füllstoffe in grösserer Menge in einer Mischung enthalten sind, so bekommt man in die Schwefelbestimmung dieses Eisen hinein, und es schien uns angebracht, seinen Einfluss auch in solchen Fällen auszuschalten in der Art, wie es in dieser Arbeit vorgeschlagen wird.

Eine Abtrennung des Eisens oder Chroms als Hydroxyd führt zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen (Siehe Tab. I), während verfeinerte Hydroxydabtrennungen[3,4] sehr zeitraubend sind, wie auch GOEHRING UND DARGE festgestellt haben[22].

Seit längerer Zeit gibt es eine vorzügliche Möglichkeit, sich von solchen Schwierigkeiten, wie sie durch die Störung fremder Kationen in der Sulfatanalyse auftreten, zu befreien. SAMUELSON[20,21] sowie GOEHRING UND DARGE[22] haben über die Verwendung ionenaustauschender Kunstharze in der Sulfatanalyse schon berichtet, und wir haben uns auch dieser Möglichkeit der völligen Reinigung der Versuchslösung von störenden Kationen bedient. Dabei wurde ein Wofatit-

Literatur S. 379.

KS-Austauscher des Bayerwerks Leverkusen erfolgreich verwendet. Das Sulfat wurde, nachdem die Lösung den Austauscher passiert hatte, als Benzidinsulfat gefällt und mit Natronlauge titriert[16,17]. Bei den hier angegebenen Bedingungen sind praktisch alle Sulfatbestimmungsverfahren anwendbar, vor allem diejenigen, die gegen Kationenstörungen empfindlich sind. Entgegen der Meinung Thomsons[23] halten wir die Benzidinverfahren hier für sehr brauchbar.

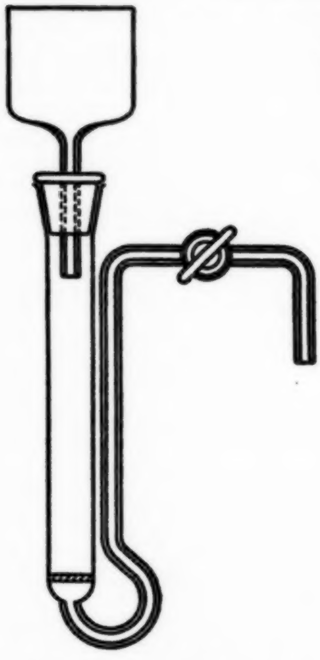


Fig. 1. Einfache Glasapparatur zum Arbeiten mit Ionenaustauschern

ARBEITSGANG

Reagenzien: Salpetersäure 1.42.
Perchlorsäure, 60-70 %ig.
Magnesiumoxyd.
Brom.
0.1 *N* Natronlauge.
1 *N* Natronlauge.
Benzidinlösung: 20 g Benzidin werden mit etwa 400 ml Wasser und 25 ml Salzsäure 1.19 unter Erwärmen gerührt, bis die Lösung klar ist. Dann wird filtriert und auf 1 Liter verdünnt.
Hydrazinhydrochlorid.
Alle Chemikalien in *p.a.* Reinheit.
Wofatit KS Nr. 22, 17 cm hohe Säule (siehe Fig. 1)[24], ø 2.8 cm. Dazu braucht man etwa 52 g des trocknen Harzes. Der Austauscher wird mit 7.5 %iger Salzsäure in die Wasserstofform gebracht und dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Chloridreaktion mehr gibt.

1 bis 1.5 g auf der enggestellten Walze zermahlenes Vulkanisat, 0.1 bis 0.2 g Magnesiumoxyd, 50 ml Salpetersäure 1.42 und 3—4 ml Brom werden nacheinander in einen 250 ml-Weithalserlenmeyer gegeben und eine halbe Stunde der Ruhe überlassen. Dann erwärmt man langsam bis zum Sieden und raucht bis fast zur Trockne auf dem Sandbade ab. Man gibt wieder 20-30 ml Salpetersäure und zusätzlich etwa 8 ml Perchlorsäure, 60-70 %ig, zu und erhitzt auf dem Sandbad wieder zu lebhaftem Sieden. Wenn die Säure auf halbes Volumen eingedampft ist, gibt man nochmals 10 ml Perchlorsäure zu und raucht bis zur Trockne ab, wenn keine dunklen Rückstände mehr zu sehen sind. Sollten jedoch solche da sein, behandelt man nochmals mit Perchlorsäure. Dieser Aufschluss dauert mit Russmischungen bei uns nicht länger als $1^1/_2$ Stunde.

Zu der hellen Salzkruste gibt man etwa 100 ml Wasser und etwa 1 ml Salzsäure 1.16. Man erhitzt zum Sieden und filtriert heiss.

Nach mehrmaligem sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser neutralisiert man die Lösung annähernd mit etwa 1 *N* Natronlauge. Etwa auftretender Hydroxydniederschlag wird mit 1 *N* Salzsäure gerade eben wieder gelöst.

Bei einer Temperatur von 20-30° C lässt man die Lösung dann mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 30-40 ml/min durch die vorbereitete Austauschersäule in einen 500 ml-Messkolben laufen.

Bei Mischungen, die Eisenoxyd- oder Chromoxydfarbstoffe enthalten, wird der Lösung vor dem Passieren des Harzes 0.3-0.4 g festes Hydrazinhydrochlorid zugegeben und 5 Minuten gekocht. Nach Abkühlen erfolgt die Austauscher-Behandlung. Man wäscht die Säule zweimal mit je etwa 100 ml Wasser von 30-40° C sorgfältig aus und füllt dann im Kolben zur Marke auf.

Mit einer Pipette entnimmt man dem Messkolben zweimal je 200 ml und lässt, nachdem man mit etwa 1 *N* Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert hat, in jede der beiden Lösungen 10 ml Benzidinlösung langsam eintropfen. Die Temperatur der Lösung muss unter 20° C sein. Die Fällung wird 15 Minuten der Ruhe überlassen und auf 10° C heruntergekühlt. Dann filtriert man auf ein doppeltes Blaubandfilter in einem Büchnertrichter bei nicht zu starkem Vakuum. Nach Auswaschen mit zweimal etwa 10 ml destilliertem Wasser bringt man Filter mit Niederschlag in einen Erlenmeyer mit Schliffstopfen, fügt 100 ml Wasser zu und erwärmt auf 60-70° C. Man schüttelt eine Minute lang gut durch, öffnet dann den Kolben und spült Stopfen und innere Kolbenwand mit Wasser ab. Bei kräftigem Umschwenken titriert man darauf mit 0.1 *N* Natronlauge gegen Phenolpthhalein bis zur Rosafärbung, erhitzt dann den Kolbeninhalt zum Sieden und titriert zu Ende. Aus dem Verbrauch an Natronlauge errechnet man % Schwefel in Gummimischung.

Dem Bayerwerk Leverkusen danken wir hier nochmals für die bereitwillige Überlassung des Wofatit-KS-Harzes.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde beschrieben, wie man mit Hilfe eines ionenaustauschenden Kunstharzes die Störung fremder Kationen, besonders von Eisen und Chrom, bei der Bestimmung des Gesamtschwefels in vulkanisierten Gummimischungen ausschalten kann. Das Verfahren gestattet die Anwendung schneller volumetrischer Sulfatbestimmungs-Methoden auch bei der Analyse von Mischungen, die Eisenoxyd- oder Chromoxydfarbstoffe enthalten. Hier wird die Fällung des Sulfates als Benzidinsulfat und dessen Titration mit Natronlauge angegeben. Das Verfahren arbeitet schneller und sicherer als die übliche gravimetrische Bariumsulfatbestimmung.

SUMMARY

A method is described in which by means of a resin ion-exchanger the interference of foreign cations, particularly iron and chromium, can be prevented in the determination of total sulphur in vulcanized rubbers. The procedure allows the use of rapid volumetric methods for determining sulphate even when analyzing mixtures containing iron oxide or chromium oxide pigments. Here, the sulphate is precipitated with benzidine and determined by titration with sodium hydroxide solution. The method is quicker and more certain than the usual barium sulphate gravimetric procedure.

RÉSUMÉ

Lors du dosage du soufre total dans un caoutchouc vulcanisé, on peut empêcher la perturbation de cations étrangers, fer et chrome en particulier, en utilisant un échangeur d'ions. Ce procédé permet l'utilisation de méthodes volumétriques rapides même pour des substances renfermant des colorants à base d'oxydes de fer et de chrome. Le sulfate est précipité par la benzidine et on termine le dosage en titrant par l'hydroxyde de sodium. Cette méthode est plus rapide et plus sûre que les dosages ordinaires de l'anion sulfurique.

Literatur S. 379.

LITERATUR

[1] E. A. Nikitiana und A. W. Babajewa, *U.S.S.R. Scient-techn. Dpt. Supreme Council National-Economy* Nr. 406.
[2] Shu-Chuan Liang, Yun Wu und Tzu-Cheng Chang, *J. Chinese Chem. Soc.*, 14 (1946) 9-16.
[3] G. Lunge, *Z. anal. Chem.*, 19 (1880) 419.
[4] E. Hinz und H. Weber, *Z. anal. Chem.*, 45 (1906) 31.
[5] C. H. Lindsly, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 176.
[6] I. B. Krak, *Chemist-Analyst*, 5 (1912) 26.
[7] Ziegeler, *Pharm. Centralh.*, 22 (1881) 555.
[8] I. E. Orlov, *Z. anal. Chem.*, 98 (1934) 326.
[9] E. J. Bogan und H. V. Moyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 849.
[10] D. Balarew, *Z. anorg. Chem.*, 123 (1922) 69.
[11] Schroeder, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 403.
[12] J. F. Alcino, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 85.
[13] C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 83.
[14] H. L. Kahler, R. T. Sheen und D. C. Cline, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 69.
[15] R. Strebinger und L. von Zombory, *Z. anal. Chem.*, 79 (1930) 1; 105 (1936) 346.
[16] Reccia und Carraroli, *Chimica e Industria (Italy)*, 24 (1942) 203.
[17] Chatron, *J. pharm. chim.*, 13 (1931) 244.
[18] M. D. Foster, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 195.
[19] St. J. Kochor, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 331.
[20] O. Samuelson, *Svensk Kem. Tid.*, 54 (1942) 124-34.
[21] O. Samuelson, *Ibid.*, 58 (1946) 247-51.
[22] M. Goehring und I. Darge, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 180.
[23] M. L. Thomson, *Metallurgia*, 39 (1948) 46-8.
[24] E. R. Tompkins, J. X. Khym und W. E. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2771.

Eingegangen den 22. November 1950

ÉTUDE DE LA FORMATION DU COMPLEXE SILICOMOLYBDIQUE

APPLICATION AU DOSAGE DU SILICIUM DANS L'ALUMINIUM

par

MARCEL ARMAND ET JEAN BERTHOUX

Soc. d'Électro-Chimie et d'Électro-Métallurgie d'Ugine
Usine de Venthon-Aluminium, Albertville (France)

INTRODUCTION

Les méthodes courantes de dosage du silicium utilisent en général la voie gravimétrique.

Après mise en solution de l'échantillon par attaque alcaline, la silice est insolubilisée par évaporation en milieu acide, calcinée et pesée.

Ces méthodes, bien que précises, présentent cependant deux inconvénients:
1) Elles sont relativement longues à mettre en oeuvre.
2) Elles sont difficilement applicables aux très basses teneurs (Si < 0.10 %).

Les exigences d'un contrôle de fabrication toujours plus rapide et l'amélioration constante des produits élaborés, en particulier dans l'industrie des alliages légers, ont amené de ce fait les chimistes à s'orienter vers d'autres méthodes, et plus spécialement vers la colorimétrie.

C'est à la fin du siècle dernier que JOLLES ET NEURATH[1] appliquèrent pour la première fois à ce dosage la réaction de formation du complexe silicomolybdique jaune. Néanmoins, jusque vers 1930, la littérature reste pauvre en études sérieuses sur ce sujet [1 à 5]. A partir de cette date, les travaux se multiplient et commencent à présenter un certain intérêt [5 à 24].

En 50 ans, les conditions opératoires ont beaucoup évolué sans atteindre pour autant leur stade définitif. Il subsiste encore des divergences importantes entre les divers auteurs, aussi bien en ce qui concerne la formation du complexe (acidité, température, concentration en MoO_3) que le mode de mesure (comparaison à l'oeil ou photométrie avec appareillage plus ou moins perfectionné).

La pratique de ce dosage pendant plusieurs années avec des fortunes diverses, dans le cas de l'aluminium de première fusion, nous a amenés finalement à reconsidérer la question dans son ensemble, et ce sont les résultats de nos observations que nous nous proposons d'exposer ci-dessous.

Bibliographie p. 395.

I. APPAREILLAGE

1. *Colorimètre*

L'appareil utilisé est un photocolorimètre **Meunier** dans lequel la source de lumière blanche a été remplacée, grâce à un système optique approprié, par une lampe à vapeur de mercure (Fig. 1). Dans ces conditions, l'emploi de filtres colorés judicieusement choisis permet de travailler dans des conditions de monochromatisme assez bonnes, tout au moins tant que les densités optiques ne sont pas trop élevées. Le Tableau I donne les caractéristiques d'un certain nombre de ces filtres ou combinaisons de filtres.

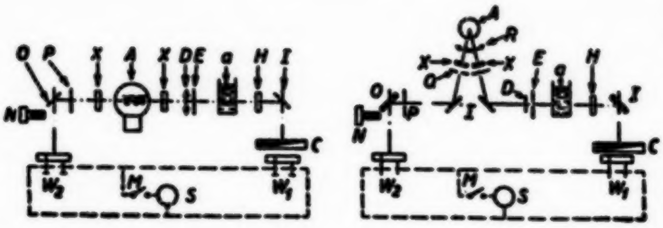


Fig. 1. Gauche: Electrophotomètre équipé avec lampe à filament de tungstène
A = Lampe à filament de tungstène
X = Ecrans monochromatiques
D = Lentilles
EP = Diaphragmes à iris
a = Cuve d'absorption
H = Surcharges
O-I = Réflecteurs
N = Vis micrométrique
C = Coin photométrique
W_1, W_2 = Cellules
S = Galvanomètre
M = Interrupteur
Droite: Electrophotomètre équipé avec lampe à vapeur de mercure
A = Lampe à vapeur de mercure
Q = Diaphragme
R = Lentilles
I = Réflecteurs

TABLEAU 1

Longueur d'onde en A	Filtres
3650	H.556 (Verre de Wood)
4048	Wratten n° 2 + Chance OV_1
4350	Wratten n° 2 + Ilford 601

La méthode de mesure est la suivante:

Le coin photométrique étant au minimum d'absorption et la solution colorée intercalée sur le trajet du faisceau lumineux, l'équilibre est réalisé par action sur les diaphragmes et sur la vis micrométrique. La solution est alors retirée et l'équilibre rétabli au moyen des surcharges et du tambour gradué entraînant le coin photométrique.

Les résultats reproduits seront exprimés en divisions du tambour. (100 divisions du tambour correspondent à une densité optique de 0.36 environ).

2. *Mesures de pH*

Elles ont été effectuées à l'aide de deux demi-éléments (électrode d'argent/chlorure d'argent — électrode de verre à surface interne argentée) étalonnés sur solutions-tampons. Les forces électromotrices étaient déterminées au moyen d'un potentiomètre „ES-pH MECI" muni d'un amplificateur à triode électromètre.

Bibliographie p. 395.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION

1. *Absorption du complexe silicomolybdique*

Les conditions opératoires(*) adoptées pour cette première partie de l'étude comportent:

— un milieu nitrique à pH voisin de 1.0

— une concentration en MoO_3 de 4.90 mg par ml de solution photométrée(**)

— le développement de la coloration à la température ambiante

— la photométrie, 10 minutes après l'addition de molybdate.

Les figures 2, 3, 4 reproduisent les variations de l'absorption en fonction:

a) de la longueur d'onde et de la teneur en silicium (Fig. 2)

b) de la teneur en silicium et de la longueur d'onde (Fig. 3)

c) de l'épaisseur de la solution et de la longueur d'onde (Fig. 4).

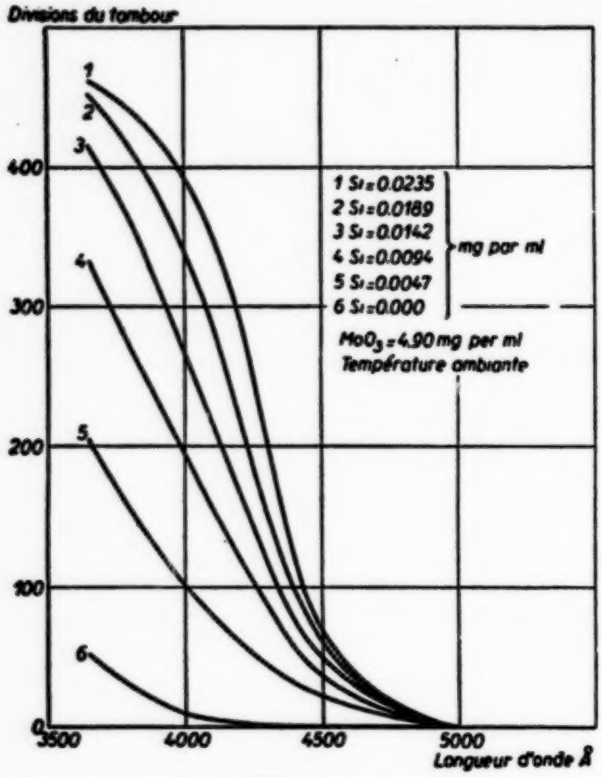


Fig. 2

Variations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde et de la teneur en silicium

On constate que:

a) L'absorption augmente constamment lorsque la longueur d'onde diminue de 5000 Å à 3650 Å, d'où la nécessité d'utiliser pour la photométrie une lumière aussi monochromatique que possible (***).

b) Moyennant cette condition, la loi de LAMBERT-BEER est suivie rigoureusement de 0 à 150 divisions du tambour. A partir de cette limite, une certaine courbure apparaît, mais elle ne devient importante qu'au-delà de 300 divisions (densité optique supérieure à 1.1). Cette courbure est sans doute la conséquence d'imperfections de l'appareillage (défaut de monochromatisme ou lumière diffuse).

(*) Ce sont celles adoptées dans le mode opératoire reproduit en annexe.

(**) Ce chiffre 4.9 correspond à l'addition de 3 ml de solution de paramolybdate d'ammonium à 10 % à 50 ml de solution contenant le silicium. Une remarque analogue s'applique aux concentrations en silicium.

(***) A noter qu'en absence de silicium, les solutions molybdiques deviennent absorbantes en dessous de 4000 Å: Courbe 6, Fig. 2.

Bibliographie p. 395.

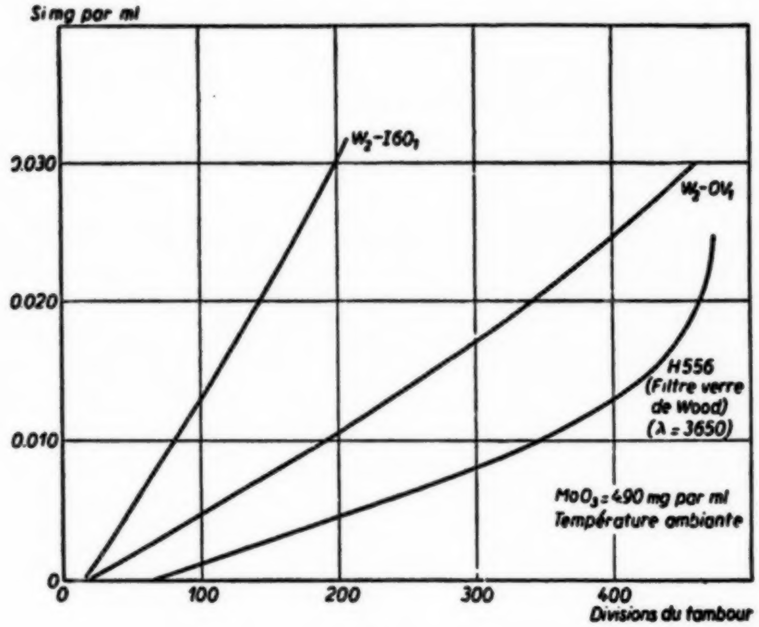


Fig. 3
Variations de l'absorption en fonction de la teneur en silicium et de la longueur d'onde

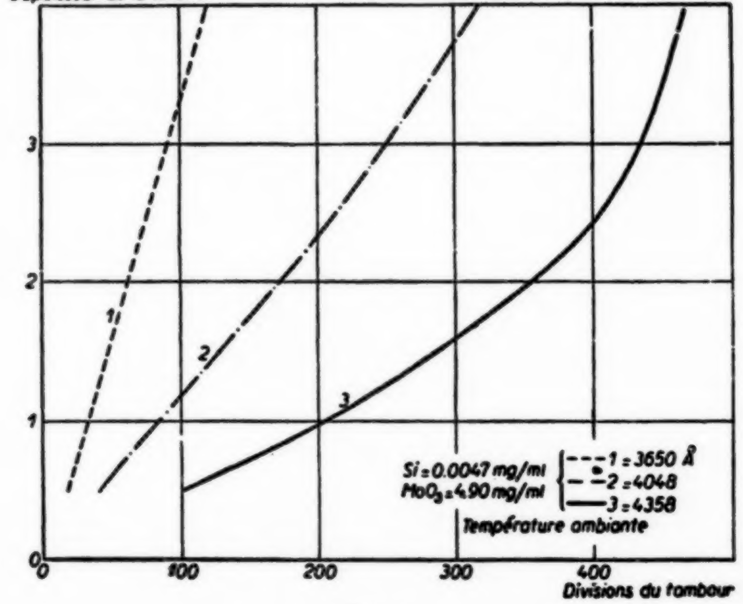


Fig. 4
Variations de l'absorption en fonction de l'épaisseur de la solution et de la longueur d'onde

Bibliographie p. 395.

2. *Influence de divers facteurs sur le développement du complexe*

Il est généralement admis que la formation du complexe silicomolybdique correspond à la réaction globale suivante:

$$SiO_3^{-2} + 12MoO_4^{-2} + 22\ H^+ \rightleftharpoons Si\ (Mo_3O_{10})_4^{-4} + 11\ H_2O$$

Les principaux facteurs pouvant avoir une action sur la cinétique de cette réaction sont donc à priori: l'acidité, la concentration en MoO_3, la concentration en silicium, la température.

Sauf indications spéciales, tous les essais ont été effectués à la longueur d'onde 3650 Å avec une épaisseur de solution de 1 cm. Les solutions étaient des solutions synthétiques préparées à partir d'une liqueur titrée de silicate de sodium.

Ier facteur: Acidité

Conditions opératoires:

Milieu : nitrique
pH : variable
Concentration en MoO_3 : 4.90 mg par ml
Concentration en Si : 0.0023 mg par ml
Température : ambiante

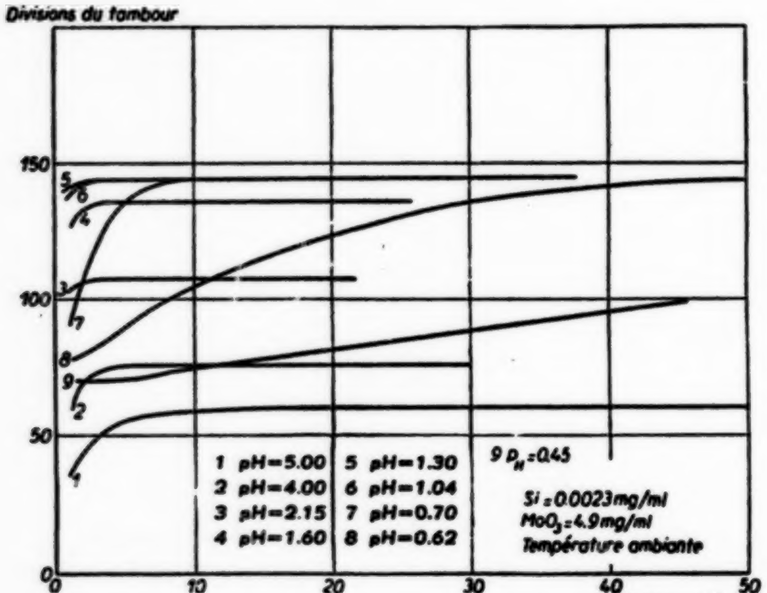


Fig. 5
Variations de l'absorption en fonction du temps et de l'acidité

Bibliographie p. 395.

La Figure 5 rend compte des variations de l'absorption des solutions en fonction du temps pour diverses acidités: elle montre que la vitesse de réaction déjà importante pour les pH élevés croît lorsque le pH diminue et atteint un maximum pour un pH voisin de 1.4 au-delà duquel elle décroît rapidement. En fait, à partir de ce pH, il existe deux stades dans la réaction: un premier stade, atteint très rapidement, quel que soit le pH, et dont l'absorption correspond à celle du molybdate en absence de silicium; un deuxième stade, atteint d'autant plus lentement que le pH est plus faible.

Au-dessous du pH 0.50, le deuxième stade n'apparaît pratiquement plus dans les conditions définies ci-dessus.

Sur la courbe „Absorption-pH" après 10 minutes de développement (Courbe 1, Fig. 6) on observe l'existence de 3 paliers, le premier au voisinage de pH 4.0, le second à pH compris entre 1.4 et 0.8, le troisième au-delà de pH 0.5. La forme de la courbe reste la même après des temps d'attente plus longs; le second palier s'étend simplement vers les bas pH.

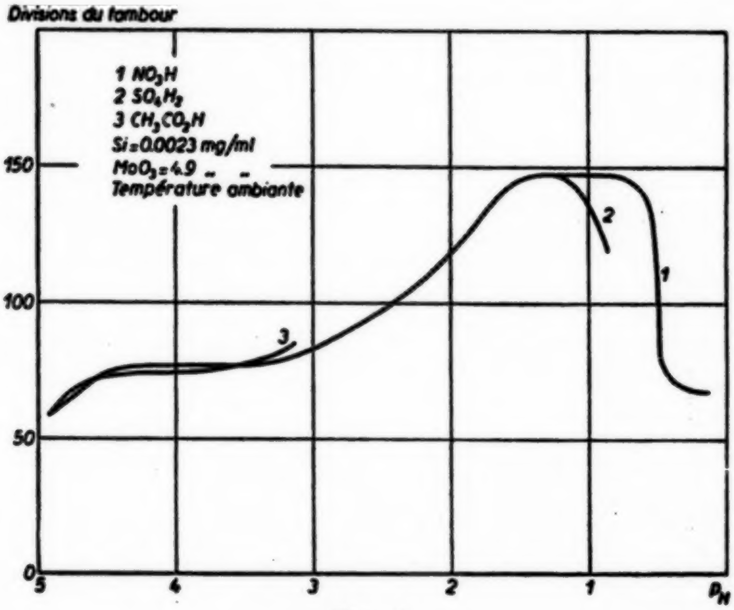


Fig. 6
Variations de l'absorption en fonction du pH et de la nature de l'acide

Quelques essais effectués en milieux sulfurique et acétique ont permis de constater que le palier à pH 4.0 reste pratiquement inchangé pour les 3 acides; le second, atteint seulement avec NO_3H et SO_4H_2, correspond à la même absorption dans les deux cas, mais il s'étend moins vers les bas pH dans le cas de SO_4H_2. Les valeurs correspondant au 3ème palier sont également identiques.

Bibliographie p. 395.

Notons ici que ce phénomène explique en partie les divergences notées entre les différents auteurs en ce qui concerne le pH le plus favorable, puisqu'il dépend de l'acide utilisé.

2ème facteur: Concentration en MoO_3

Conditions opératoires:

Milieu : nitrique
Acidité : variable
Concentration en MoO_3: variable de 0.16 à 9.7 mg/ml
Concentration en Si : 0.0023 mg/ml
Température : ambiante

Nous ne reproduirons pas ici les nombreuses courbes „Absorption-temps" tracées; disons simplement que, comme on pouvait s'y attendre, à un pH donné, la vitesse de réaction croît avec la concentration en molybdate; elle est très faible pour les basses concentrations et, dans ce cas, les équilibres sont loin d'être atteints au bout de 10 minutes (portions en pointillé des courbes de la Fig. 7).

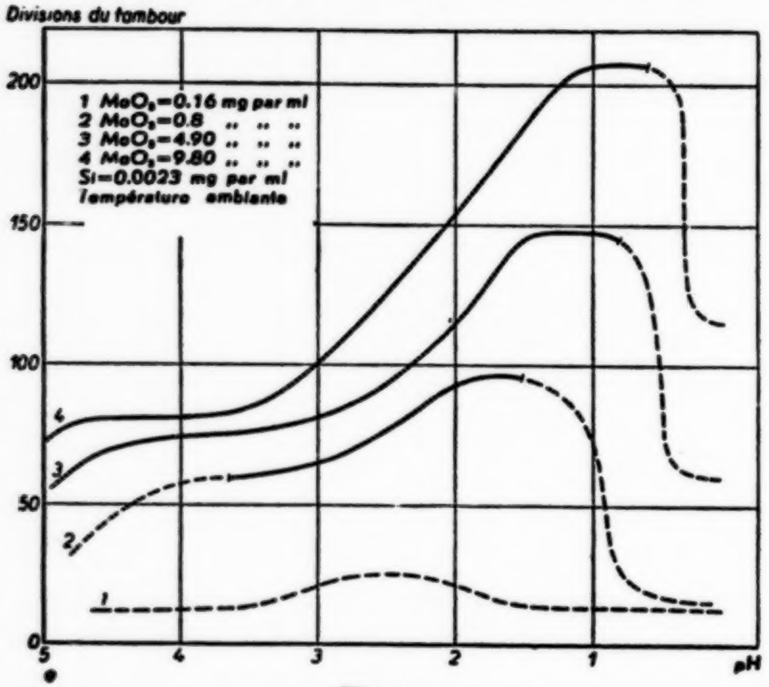


Fig. 7
Variations de l'absorption en fonction du pH et de la concentration en MoO_3

La Figure 7 montre la persistance des 3 paliers d'absorption, le premier restant centré sur pH 4.0 et le second se déplaçant progressivement vers les pH élevés

Bibliographie p. 395.

lorsque la concentration en molybdate diminue. A partir d'une certaine concentration, les valeurs des absorptions correspondant aux 3 paliers croissent proportionnellement à la teneur en MoO_3 (Fig. 8). Les facteurs de proportionnalité sont cependant différents; en particulier celui relatif au premier palier est très inférieur à ceux relatifs aux deux autres, qui sont voisins. Aux basses concentrations, les équilibres ne sont pas atteints au bout de 10 minutes (portions pointillées des courbes de la Fig. 8).

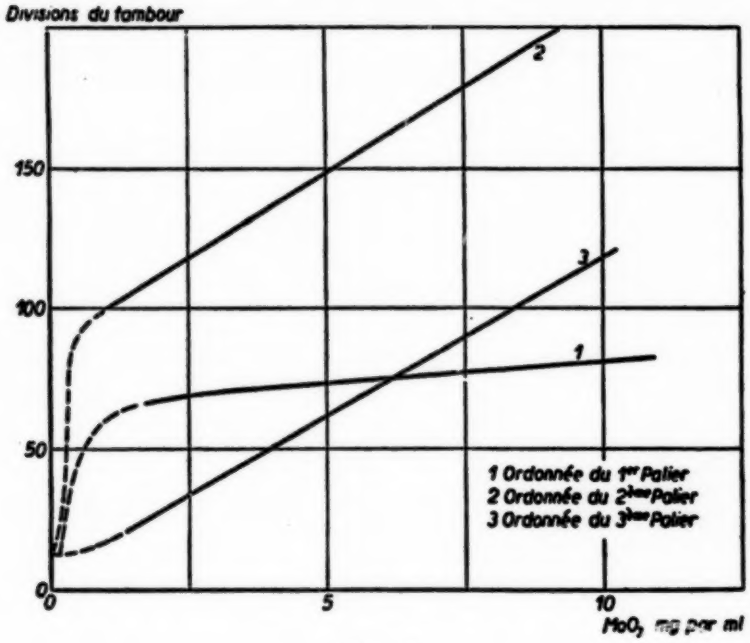


Fig. 8

Variations de l'absorption en fonction de la concentration en MoO_3 pour chacun des 3 paliers

3ème facteur: Teneur en silicium

Conditions opératoires:

Milieu : nitrique
Acidité : variable
Concentration en MoO_3: 4.9 mg par ml
Concentration en Si : variable de 0 à 0.0047 mg/ml
Température : ambiante

Dans les limites envisagées, la concentration en silicium n'a que peu d'influence sur la cinétique de réaction. Les courbes de la Fig. 10. montrent que les valeurs de l'absorption correspondant aux 1er et 2ème paliers des courbes „Absorption-Acidité" (Fig. 9) croissent proportionnellement à la teneur en silicium, tandis

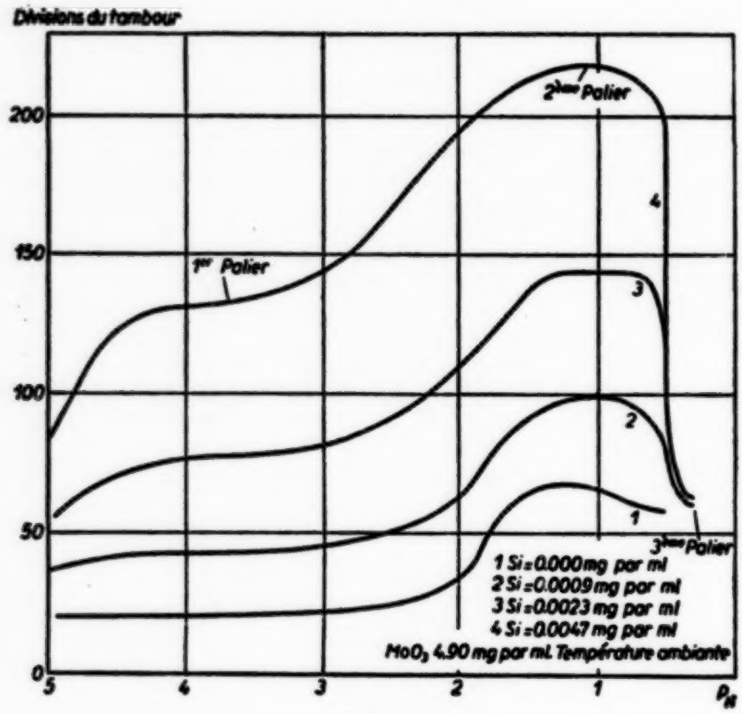


Fig. 9
Variations de l'absorption en fonction du pH et de la concentration en silicium

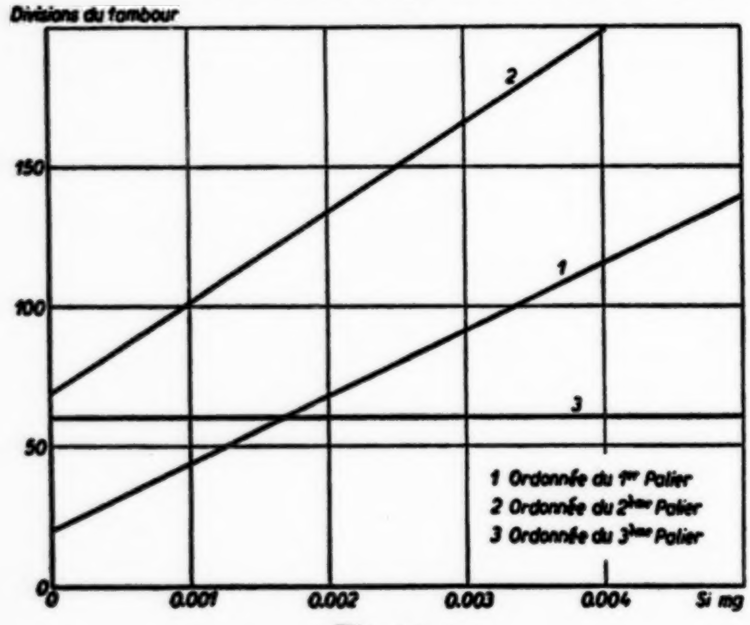


Fig. 10
Variations de l'absorption en fonction de la concentration en silicium pour chacun des 3 paliers

Bibliographie p. 395.

que celles correspondant au 3ème palier restent constantes. En l'absence de silicium, les 2ème et 3ème paliers tendent à se confondre.

La présence du 2ème palier sur la Courbe 1 de la Fig. 9 est sans doute due à l'essai à blanc des réactifs (eau-molybdate). C'est du reste à l'essai à blanc du molybdate que l'on peut attribuer la légère pente de la courbe de la Fig. 8 et la divergence des Courbes 2 et 3 de cette même figure.

4ème facteur: Température

Conditions opératoires:

Milieu	: nitrique
Acidité	: pH ≃ 1, pH ≃ 0.7; pH ≃ 0.5
Concentration en MoO_3	: 4,9 mg par ml
Concentration en Si	: 0.0023 mg par ml
Température	: variable de 18° à 80°.

Ce facteur agit essentiellement sur la cinétique: la vitesse de réaction croît avec la température; cette action est particulièrement nette au bas pH (Fig. 11). Au-delà de 45° cependant, après une augmentation initiale de l'absorption, on enregistre une baisse notable, d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Cette baisse est accompagnée de la formation d'un précipité blanc jaunâtre.

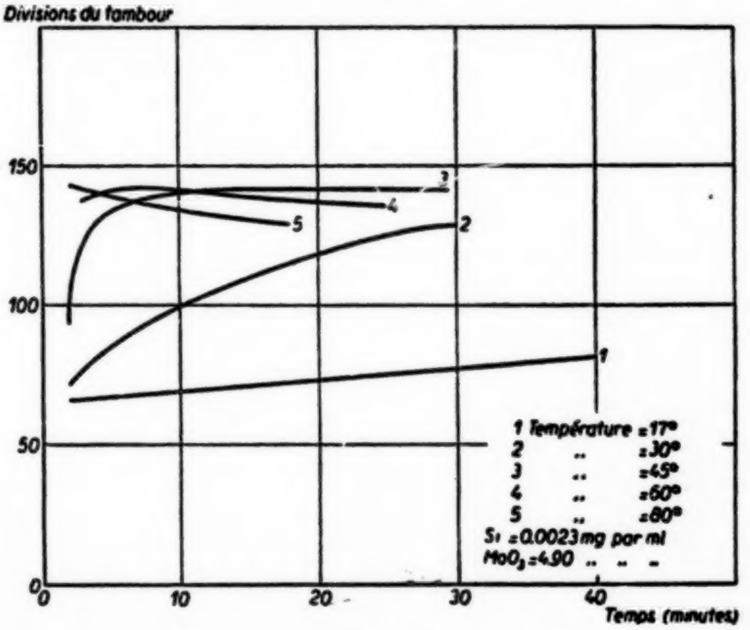


Fig. 11

Variations de l'absorption en fonction du temps et de la température pH ≃ 0.5

Bibliographie p. 395.

III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'ensemble de ces résultats révèle l'existence de deux phénomènes superposés:
1) Une modification du molybdate par acidification
2) Le développement du complexe silicomolybdique

1. *Modification du molybdate par acidification* [19-21]

En solution aqueuse, le paramolybdate se dissocie partiellement. Cette dissociation correspondrait à l'une ou l'autre des deux réactions suivantes:

$$\begin{array}{c} 3Mo_7O_{24}^{-6} \rightleftarrows 4Mo_4O_{13}^{-2} + 5MoO_4^{-2} \\ Mo_7O_{24}^{-6} \rightleftarrows Mo_6O_{20}^{-4} + MoO_4^{-2} \end{array}$$

L'acidification d'une telle solution fait apparaître à pH 3.5 une inflexion sur la courbe pH- acidité qui serait due à la transformation complète en ions métamolybdiques Mo_4O_{13} ou $Mo_6O_{20}H^{-3}$

$$\begin{array}{rl} 4\ Mo_7O_{24}^{-6} + 10\ H^+ \rightleftarrows & 7\ Mo_4O_{13}^{-2} + 5\ H_2O \\ \text{ou } 6\ Mo_7O_{24}^{-6} + 8\ H^+ \rightleftarrows & 7\ Mo_6O_{20}^{-4} + 4\ H_2O \\ 7\ Mo_6O_{20}^{-4} + 7\ H^+ \rightleftarrows & 7\ Mo_6O_{20}H^{-3} \end{array}$$

Au-delà de cette acidité, les phénomènes sont mal connus. On admet en général la formation d'ions encore plus condensés. C'est sans doute à cette condensation que l'on doit attribuer le fait qu'à partir de pH 3.0, les solutions deviennent absorbantes pour la raie 3650 Å du mercure (Courbe 1; Fig. 9). De toute façon, les équilibres sont atteints rapidement car la coloration se stabilise en moins d'une minute.

2. *Développement du complexe silicomolybdique* [2-20]

Il correspond en principe à la formule $Si(Mo_3O_{10})_4H_4$ et se formerait à partir d'ions simples MoO^{-2}.

$$SiO_3^{-2} + 12\ MoO_4^{-2} + 22\ H^+ \rightleftarrows Si(Mo_3O_{11})_4^{-4} + 11\ H_2O$$

La vitesse de réaction doit donc être fonction à la fois de la concentration en ions MoO_4^{-2} et de la concentration en ions H^+. Mais, comme nous l'avons vu ci-dessus, ces concentrations ne sont pas indépendantes. Aux faibles acidités, la réaction est lente et reste sans doute équilibrée par suite du manque d'ions H^+. A pH 4, il semble qu'il y ait suffisamment d'ions H^+ et d'ions MoO_4^{-2} libres pour qu'elle devienne rapide et complète. Au-dessous de ce pH, les ions MoO_4^{-2} libres tendent à disparaître suivant le processus décrit au paragraphe précédent; la réaction reste cependant complète car le complexe silicomolybdique est plus stable que les molybdates acides et les réactions interviennent dans le sens de la restitution des ions MoO_4^{-2}. Au-dessous de pH 3.0, les réactions de condensation entrent en jeu; la coloration des ions condensés vient se superposer à celle du complexe et la vitesse de développement de celui-ci diminue par suite de la disparition des ions MoO_4^{-2}. Cette vitesse n'est cependant sans doute jamais nulle car le complexe, une fois développé, reste stable même en milieu très acide. Elle est du reste notablement accrue par une élévation de la température (Fig. 11).

En résumé, l'allure des courbes absorption-acidité (voir Fig. 6) peut s'expliquer de la façon suivante:

— De pH 5.0 à pH 4.0: une augmentation de l'absorption due à la formation progressive du complexe silicomolybdique.

— De pH 4.0 à pH 3.0: un palier correspondant à la complexion de tout le silicium.

— Au-dessous de pH 3.0: une nouvelle augmentation de l'absorption due à la condensation des ions molybdiques suivie d'un palier lorsque tout le molybdate est sous cette forme. L'existence d'un 3ème palier n'est due qu'à la lenteur de la réaction de formation du complexe silicomolybdique à froid, en milieu très acide. L'influence de la nature de l'acide reste cependant inexpliquée; le nombre d'essais effectué est trop restreint pour qu'il soit possible d'émettre une hypothèse.

IV. CONCLUSIONS

Quoi qu'il en soit, il est possible maintenant de tirer un certain nombre de conclusions sur les conditions opératoires à utiliser en vue d'un dosage colorimétrique.

1. *Conditions de développement de la coloration*

a) *Acidité.* Le développement du complexe est total à froid, en moins de 10 minutes, entre pH 4.0 et pH 1.0, quelle que soit la nature de l'acide utilisé; en dessous de ce pH, le temps nécessaire est plus long et dépend de la nature de l'acide.

b) *Concentration en molybdate.* La vitesse de développement croît avec la teneur en molybdate; il y a donc intérêt en principe à augmenter cette dernière; il est cependant inutile de dépasser environ 5 mg par ml, le gain de temps devenant alors inappréciable.

c) *Température.* L'élévation de la température favorise le développement de la coloration, mais au-delà de 45°, l'absorption passe par un maximum puis décroît nettement; il est donc essentiel de ne pas dépasser cette température.

Bibliographie p. 395.

2) *Conditions de photométrie*

L'absorption croissant constamment lorsque la longueur d'onde diminue de 5000 Å à 3650 Å, la loi de LAMBERT BEER n'est suivie dans cet intervalle qu'en lumière rigoureusement monochromatique. Il y a d'autre part intérêt à opérer au-dessus de 4000 Å, car les molybdates condensés ne sont pas encore absorbants. Le dosage est cependant possible au-dessous de cette longueur d'onde en prenant quelques précautions supplémentaires, c'est-à-dire en se plaçant soit à : $3.0 < \text{pH} < 4.0$, zône dans laquelle les molybdates condensés ne sont pas encore formés, soit : $0.8 < \text{pH} < 1.40$, en mesurant très rigoureusement les quantités de molybdate apportées.

V APPLICATIONS PRATIQUES

Dosage du silicium dans l'aluminium de première fusion

Le problème posé était le dosage du silicium dans l'aluminium électrolytique, à des teneurs pouvant s'échelonner de 0.05 à 1 % environ, avec une erreur relative de ± 0.010 %.

L'attaque du métal se fait obligatoirement par la soude et après filtration des oxydes insolubles; il reste en solution, à côté du silicium, des quantités importantes d'aluminium et de sodium. Un certain nombre d'essais effectués avec des teneurs en sodium et en aluminium variables (0.0 à 0.40 mg par ml pour Na; 0.0 à 5.0 mg par ml pour Al) ont montré que, dans ces larges limites, ces ions n'interviennent pas dans le développement du complexe silicomolybdique et n'apportent pas de modification à la coloration.

La présence d'ions Al susceptibles de précipiter aux pH élevés restreint bien entendu l'intervalle de pH utilisable ($\text{pH} < 3.0$). Dans ces conditions, un calcul d'erreur très simple conduit au mode opératoire reproduit en annexe.

L'application de ce mode opératoire à un certain nombre d'échantillons d'aluminium de titre connu a permis de tracer la courbe d'étalonnage de la Figure 12 et de déterminer la valeur de l'erreur moyenne

$$m = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{n - 1}}$$

(où e = écart entre une valeur isolée et la valeur moyenne
n = nombre de déterminations indépendantes)

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le Tableau II; ils correspondent à des photométries effectuées sur une épaisseur de solution de 1 cm, à la longueur d'onde de 3650 Å.

Bibliographie p. 395.

TABLEAU RÉCAPITULATIF II

Échantillon	Essai à blanc	1	2	3	4	5	6
Titre en Si	0	0.05	0.083	0.206	0.324	0.453	1.007
Lecture moyenne du tambour	66.5	83	94	127.5	167.5	203	342.5
m ($n = 30$)		0.0041	0.0040	0.0033	0.0038	0.0051	0.0059
Erreur maximum		0.008	0.007	0.006	0.007	0.010	0.017

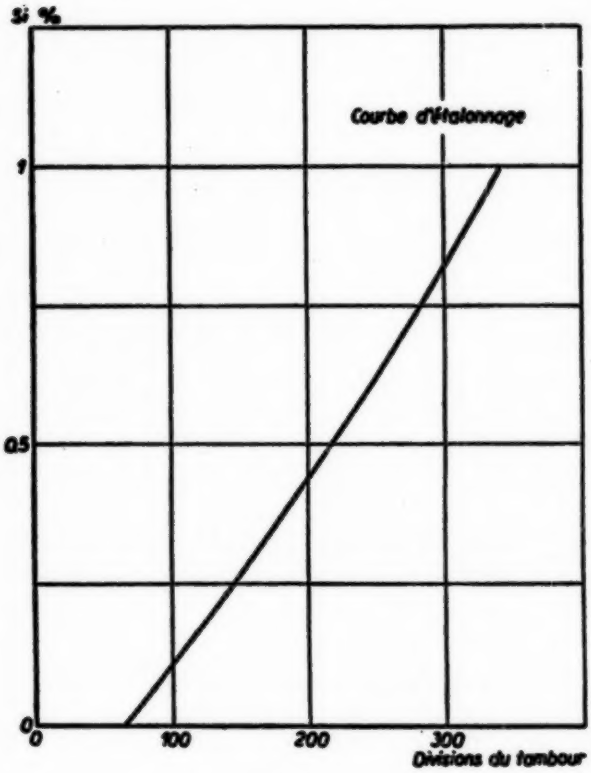


Fig. 12
Courbe d'étalonnage

On remarquera que la courbe d'étalonnage ne passe pas par l'origine. Cette anomalie provient du fait que les absorptions mesurées sont en fait la somme de deux termes:

- un terme variable avec la teneur en silicium
- un terme constant, comprenant:
    - l'absorption due au molybdate
    - l'absorption due au silicium apporté par les réactifs
    - l'absorption propre de l'eau distillée et de la cuvette.

Remerciements

Les auteurs remercient la Direction générale de la Société d'Électro-Chimie et d'Électro-Métallurgie d'Ugine, qui a bien voulu autoriser la publication du présent Mémoire.

Bibliographie p. 395.

ANNEXE

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU SILICIUM DANS L'ALUMINIUM

— Echantillon: feuilles minces d'aluminium ou tournures fines —
— Pesée : 0.500 g (± 0.0005)

Attaquer la prise d'essai par 5 ml de liqueur de soude 10 *N* dans un creuset de nickel de 120 ml muni de son couvercle. Chauffer sur plaque feu doux pour terminer l'attaque. Diluer à 30 ml environ et filtrer sur filtre à texture très lâche. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 500 ml contenant 20 ml d'acide nitrique 10 *N*. Laver le creuset avec le minimum d'eau. Chauffer légèrement en agitant pour faciliter la dissolution du précipité d'alumine — Refroidir et ajuster au trait — Prélever 50 ml à la pipette et ajouter à la microburette 3 ml de solution de paramolybdate d'ammonium à 10 % — Agiter et photométrer au bout de 10 minutes.

Les conditions de photométrie résultent du Tableau III.

TABLEAU III

Teneur en Si	Longueur d'onde A	Epaisseur solution	Précisions
0.05 à 0.50 %	4048	4	± 0.005
0.05 à 1.00 %	4048	2	± 0.010
	3650	1	± 0.010
0.50 à 2.00 %	4048	1	± 0.020
	3650	0.5	± 0.020
0.50 à 4.00 %	4048	0.5	± 0.040

Note — Dans le cas d'utilisation d'un photomètre équipé avec lampe à vapeur de mercure, la raie 3650 A peut être isolée de façon simple au moyen d'un filtre en verre de Wood; la séparation de la raie 4048 est plus délicate car les écrans à base de gélatine colorée généralement utilisés (Wratten ou Ilford) résistent mal à l'action de la lumière et deviennent rapidement inutilisables. En pratique, nous préférons travailler à 3650 A malgré les inconvénients signalés plus haut (coloration de base du molybdate).

RÉSUMÉ

Les auteurs ont examiné dans la présente étude l'application au dosage du silicium de la réaction de formation du complexe silicomolybdique jaune.

Ils ont constaté entre autres que le développement du complexe est total et rapide à froid entre pH 4.0 et pH 1.0.

Au-dessous de ce pH, la vitesse de développement décroît rapidement, cette décroissance pouvant être compensée dans une certaine mesure par une élévation de la température et de la concentration en molybdate.

Entre 3650 et 5000 A, la loi de Lambert-Beer n'est suivie qu'en lumière rigoureusement monochromatique; au-dessous de 4000 A et aux pH inférieurs à 3, il apparaît une absorption supplémentaire, qui est sans doute la conséquence d'une transformation chimique du molybdate en milieu acide.

Bibliographie p. 395.

SUMMARY

The authors have examined the application of the reaction in which the yellow silicomolybdate complex is formed to the estimation of silicon.

Among other things, it was established that the development of the complex is complete and rapid in the cold between pH 4.0 and pH 1.0.

The rate of formation of the complex decreases rapidly above this pH but can, to a certain extent, be compensated by raising the temperature and the concentration of molybdate.

The LAMBERT-BEER law is followed between 3650 and 5000 A only when the light is strictly monochromatic. At wave-lengths longer than 4000 A and at pH below 3, a supplementary absorption appears which is without doubt due to a chemical transformation of the molybdate in acid solution.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Anwendung der Bildungsreaktion des gelben Silicomolybdat-Komplexes zur Bestimmung des Siliciums angewendet.

Es wurde unter anderem festgestellt, dass die Entwicklung des Komplexes zwischen pH 4.0 und pH 1.0 in der Kälte vollständig und rasch ist.

Bei höherem pH entsteht der Komplex langsamer, doch kann diese Abnahme der Geschwindigkeit in gewissem Masse durch Erhöhung der Temperatur und der Molybdatkonzentration kompensiert werden.

Zwischen 3650 und 5000 A wird das LAMBERT-BEER'sche Gesetz nur in streng monochromatischem Lichte befolgt; bei höheren Wellenlängen als 4000 A und bei niedrigerem pH als 3, tritt noch eine weitere Absorption auf, die zweiffellos auf eine chemische Umwandlung des Molybdates in saurer Lösung zurückgeführt werden muss.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. JOLLES ET F. NEURATH, *Z. angew. Chem.*, 11 (1898) 395.
[2] H. COPEAUX, *Ann. chim.*, 7 (1906) 118.
[3] L. W. WINKLER, *Z. angew. Chem.*, 27 (1914) 511.
[4] F. DIENERT ET F. VANDENBULKE, *Compt. rend.*, 176 (1923) 1478.
[5] E. J. KING, *J. Biol. Chem.*, 80 (1928) 25.
[6] H. W. SWANK ET M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 348.
[7] M. C. SCHWARZ, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 364.
[8] H. PINSL, *Z. Metallkunde*, 27 (1935) 107.
[9] R. J. ROBINSON ET H. J. POOR, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 455.
[10] R. GADEAU, *Ann. chim. anal.*, 19 (1937) 64.
[11] P. URECH, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 1023.
[12] H. W. KNUDSON ET C. JUDAY, V. W. MELOCHE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 270.
[13] W. H. HADLEY, *Analyst*, 66 (1941) 486.
[14] H. GINSBERG, *Analyse Métaux non ferreux*, Berlin 1941, p. 145.
[15] W. H. HADLEY, *Analyst*, 67 (1942) 5.
[16] M. C. SCHWARZ-MORRIS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 20.
[17] W. STROSS, *Analyst*, 69 (1944) 44.
[18] J. J. STUMM, *Proc. Ann. Soc. Test. Mater.*, 44 (1944) 749.
[19] J. BYE, Thèse, Paris (1945), Masson Edit.
[20] P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, (1946) 249.
[21] G. CARPENI, *Bull. soc. chim. France*, (1947) 484.
[22] N. I. SAX, *Power U.S.A.*, 91 (1947) 88/89-152/154.
[23] H. C. DAVIS ET A. BACON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 316.
[24] S. LACROIX ET MLLE LABALADE, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 383.

Reçu le 29 novembre 1950

QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHY

III. THE SEPARATION AND GRAVIMETRIC DETERMINATION OF COPPER

by

J. R. A. ANDERSON

Department of Chemistry, Sydney Technical College, Sydney, N.S.W.(Australia)

and

M. LEDERER

Department of Chemistry, Newcastle Technical College, Newcastle, N.S.W.(Australia)

DISCUSSION

The formation of an intensely reddish-violet coloration when certain oxidising agents are added to very dilute, slightly alkaline solutions of cupric salts containing dimethylglyoxime was first observed by CLARKE AND JONES[1]. This reaction was later modified and applied by HURD AND CHAMBERS[2] for the colorimetric determination of copper. The use of dimethylglyoxime columns for the chromatographic separation of nickel from cobalt and other metals has been described by BURRIEL-MARTI and PINO-PEREZ[3].

The investigation of the R_F values of many metals, using butanol saturated with $2N$ NH_4OH and then with dimethylglyoxime as solvent, was carried out and we found that a number of metallic dimethylglyoxime complexes were formed, of which only the copper complex travels with the solvent.

This prompted investigation of the quantitative separation of copper by means of this solvent, using the paper-pulp strip technique as described by ANDERSON AND LEDERER for the chromatographic determination of thallium[4] and of gold[5].

A liquid chromatogram was used to separate copper from the other metals by collecting the solvent which dripped off a strip of the paper-pulp. By this method, it was found possible to separate copper from silver, gold, platinum, rhodium, mercury and bismuth, and to estimate it in the filtrate, after suitable treatment, by electro-deposition. Qualitative examination of the filtrates revealed only traces of silver, rhodium, mercury and bismuth, while slight reactions were given by gold and platinum. The solvent was prepared by shaking 200 ml of butanol with 200 ml of $2N$ NH_4OH. Separation of the butanol layer yielded

210 ml of solution which required about 3 g of dimethylglyoxime for saturation. The solutions used for analysis were made from chemically pure metals or salts and were adjusted as near to neutral as was possible, while avoiding hydrolysis.

TECHNIQUE

1. *Qualitative Separation of Copper on Paper Strips*

Using the ascending method of development and No. 1 Whatman paper, the copper was separated from the other metals. The R_F values of the metals examined are shown in Table I.

TABLE I

Metal ion	R_F value	Metal ion	R_F value
Ag+	0.0	Mn+^{2}	0.0
Hg+	0.0	Co+^{2}	0.02
Hg+^{2}	0.0	Ni+^{2}	0.01
Bi+^{3}	0.0	Au+^{3}	0.0
Cu+^{2}	0.54	Pt+^{4}	0.0
Cd+^{2}	0.03	Pd+^{2}	0.03
Fe+$^{2\cdot}$	0.0		

2. *Chromatographic Separation*

A strip of Dl filter medium (Hormann-Ekwip, Industrial Equipment A/sia Pty. Ltd., Sydney), 25 mm wide, 250 mm long and 6 mm thick, is cut out with one pointed end, and bent twice at right angles, at distances of about 50 mm and 75 mm from the base. 2 ml of the solution to be analysed is allowed to drip on to the paper about 75 mm from the base, so as to produce a spot about 25 mm in diameter. The paper is hung into a chromatographic trough containing butanol which has been saturated with both 2*N* NH_4OH and dimethylglyoxime. A small beaker (100 ml) is placed under the strip to collect the overflowing solvent. The whole is enclosed in a glass covered vessel or desiccator, the atmosphere of which is saturated with both butanol and ammonia. After about one hour the dark-brown coloured solution of the copper complex is seen to drip off the strip, and in about three hours the drippings are colourless.

3. *Estimation of Copper in the Filtrate*

The filtrate, which measures approximately 40-50 ml, is transferred by means of several washes of ethyl alcohol to a 300 ml cylindrical beaker and the butanol and alcohol removed by evaporation on a steam bath. The residual organic matter is destroyed by heating to fumes of sulphur trioxide with a mixture of 5 ml 15 *N* HNO_3 and 5 ml 36 *N* H_2SO_4. The mixture is cooled, diluted with water, and then made ammoniacal, the blue colour of the cupric tetrammine compound being just discharged with 5 *N* HNO_3. The solution is then diluted to 150 ml and electrolysed for one hour with a current of $N.D_{100}$ = 0.8 amperes and 2.5 volts. The copper deposit is washed successively with water, ethyl alcohol and diethyl ether, and after drying at 105° C is cooled and weighed. The analytical data is given in Table II.

TABLE II

ELECTROLYTIC DETERMINATION OF COPPER IN FILTRATES

Weight of metals present in solution taken for analysis	Weight of copper recovered	Average weight of copper recovered
Copper 0.0196 g Silver 0.0122 g (Ag^+)	0.0197 g 0.0198 g 0.0197 g	0.0197 g
Copper 0.0196 g Gold 0.0417 g (Au^{+3})	0.0196 g 0.0197 g 0.0199 g	0.0197 g
Copper 0.0196 g Platinum 0.0464 g (Pt^{+4})	0.0195 g 0.0199 g 0.0198 g	0.0197 g
Copper 0.0392 g Rhodium 0.0394 g (Rh^{+3})	0.0392 g 0.0385 g 0.0391 g	0.0389 g
Copper 0.0196 g Mercury 0.0284 g (Hg^{+2})	0.0198 g 0.0196 g 0.0202 g	0.0199 g
Copper 0.0378 g Bismuth 0.0166 g (Bi^{+3})	0.0376 g 0.0378 g 0.0382 g	0.0379 g

Although the dimethylglyoxime compounds of many metals are more or less soluble in ammonium hydroxide, the separation of cupric salts from solutions of salts of palladium, cobalt, ferrous and ferric iron, manganese and nickel was investigated by the method described above. Incomplete separation of copper was obtained in all these cases. In the case of palladium, this metal was co-deposited with the copper, the results being up to 10 per cent high. Mixtures of copper with both ferrous and ferric salts resulted in iron passing into the filtrate. In the case of ferric iron, this amounted to about 90 per cent of that originally taken for analysis. After removal of the ferric iron as hydroxide, copper was estimated in the filtrate. The result obtained was about 3 per cent low, being probably due to adsorption of copper in the ferric hydroxide precipitate. Approximately 70 per cent of the cobalt taken for analysis was found in the filtrate from the copper separation. This was determined after removal of nitric acid by adding ammonium hydroxide and ammonium sulphate to the solution left after the electrolytic deposition of the copper, and then depositing the cobalt electrolytically. In the case of manganese, electrolytic treatment of the nitric acid solution of the filtrate resulted in about 2 per cent of the manganese originally taken for analysis, being obtained as a deposit of manganese dioxide on the anode. In the separation of copper from nickel, results which were up to 5 per cent low were obtained, copper being found adsorbed in the nickel dimethylglyoxime stain on the paper-pulp. The results obtained from these experiments are shown in Table III.

TABLE III

Weight of metals in solution taken for analysis	Weight of metals electro-deposited from nitric acid solution	Remarks
Copper 0.0196 g Palladium 0.0155 g ($\mathrm{Pd}+^{2}$)	0.0214 g 0.0208 g	Some palladium was co-deposited with the copper
Copper 0.0529 g Iron 0.0154 g ($\mathrm{Fe}+^{2}$)	0.0513 g	0.0138 g Fe was recovered from the filtrate
Copper 0.0392 g Nickel 0.0160 g ($\mathrm{Ni}+^{2}$)	0.0370 g 0.0376 g	Some copper was adsorbed in the nickel dimethylglyoxime stain on the paper
Copper 0.0409 g Cobalt 0.0190 g ($\mathrm{Co}+^{2}$)	0.0404 g 0.0406 g	0.0135 g Co was recovered from the filtrate
Copper 0.0392 g Manganese 0.0189 g ($\mathrm{Mn}+^{2}$)	0.0392 g 0.0389 g 0.0388 g	0.0004 g Mn was recovered from the filtrate

References p. 400.

CONCLUSION

Copper may be separated from silver, gold, platinum, rhodium, mercury and bismuth by means of a chromatographic method which employs as solvent, butanol saturated with both 2 N NH_4OH and dimethylglyoxime, and the copper may be quantitatively determined by electro-deposition from nitric acid solutions of the filtrates obtained. Incomplete separations of copper were obtained from its admixture with palladium, ferrous and ferric iron, cobalt, manganese and nickel.

SUMMARY

Up to 50 mg of copper can be separated from similar quantities of silver, gold, platinum, rhodium, mercury and bismuth by a chromatographic method which employs butanol saturated with both 2 N NH_4OH and dimethylglyoxime as solvent. The copper may be quantitatively determined by electro-deposition from nitric acid solutions of the filtrates obtained. Strips of paper-pulp, approximately 250 mm long, 25 mm wide and 6 mm thick, and capable of absorbing 2 ml of solution on a spot 25 mm in diameter, are utilised.

RÉSUMÉ

On peut séparer jusqu'à 50 mg de cuivre, d'égales quantités d'argent, d'or, de platine, de rhodium, de mercure et de bismuth, par chromatographie, en utilisant comme dissolvant du butanol saturé de NH_4OH 2N et de diméthylglyoxime. Le cuivre peut être dosé par électrolyse du filtrat obtenu, en solution nitrique. Pour cette séparation, on utilise des morceaux de pulpes de papier d'environ 250 mm de longueur, 25 mm de largeur et 6 mm d'épaisseur, pouvant absorber 2 ml de solution sur une superficie de 25 mm de diamètre.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis zu 50 mg Kupfer können von ähnlichen Mengen Silber, Gold, Platin, Rhodium, Quecksilber und Wismuth chromatographisch getrennt werden. Als Lösungsmittel dient mit 2N NH_4OH und mit Dimethylglyoxim gesättigtes Butanol. Das Kupfer kann durch Elektrolyse der erhaltenen Filtrate in salpetersaurer Lösung quantitativ bestimmt werden. Man verwendet für diese Trennung Streifen von Papiermasse, die ungefähr 250 mm lang, 25 mm breit und 6 mm dick sind und auf einem Fleck von 25 mm Durchmesser 2 ml Lösung absorbieren können.

REFERENCES

[1] S. G. Clarke, and G. Jones *Analyst*, 54 (1929) 333.
[2] L. C. Hurd and J. S. Chambers, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4 (1932) 236.
[3] F. Burriel-Marti and F. Pino-Perez, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 468.
[4] J. R. A. Anderson, and M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 513.
[5] J. R. A. Anderson and M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 321.

Received November 22nd, 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
L. DOSAGE DU TUNGSTÈNE*

par

MLLE MONIQUE DE CLERCQ ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On a proposé de doser pondéralement le tungstène sous les formes suivantes:

A. Oxyde bleu: a) par le zinc, b) par le chlorure stanneux, c) par la phénylhydrazine,
B. Tungstates: a) de calcium, b) de baryum, c) de cadmium, d) de plomb, e) de mercure,
C. Tungstates d'amines: a) cumidine, b) α-naphtylamine, c) benzidine, d) acridine, e) β-naphtoquinoléine, f) tétrabase, g) cétone de MICHLER, h) réactif de YOE (Wolfrom).
D. Tungstates d'alcaloïdes: a) quinine, b) cinchonine, c) brucine, d) totaquine,
E. Complexe avec le nitron,
F. Complexe avec l'α-benzoïnoxime,
G. Complexe avec le prontosil,
H. Complexe avec le tannin + l'antipyrine,
I. Complexe avec la vanillidène-benzidine,
J. Complexe avec l'oxine.

Il ressort de notre étude: 1. que toutes les méthodes aboutissant à la pesée de l'anhydride WO_3 sont équivalentes; elles ne donnent cet anhydride qu'à température élevée, et, par suite, il vaut mieux choisir le réactif le plus accessible. 2. que ces méthodes de précipitation ont un trait commun; le précipité n'est pas un tungstate défini; c'est de l'acide tungstique retenant par adsorption une quantité variable de la matière organique précipitante; nous ne sommes pas d'accord avec les auteurs qui ont cru découvrir des composés définis au cours de ces précipitations (acridine, oxine, etc); 3. qu'une bonne méthode pratique de dosage du tungstène reste encore à découvrir; 4. qu'aucun des 23 procédés proposés jusqu'ici pour doser le tungstène par gravimétrie ne peut servir pour l'analyse automatique.

---

* Pour IL (Zinc) voir M. DE CLERCQ ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 282.

Bibliographie p. 409.

A. Précipitation en oxyde bleu

a) *Par le zinc.* Nous avons suivi les indications de DOTREPPE[1], ce qui donne un produit non défini, perdant rapidement de l'eau comme l'indique la courbe de la Figure 1; entre 311° et 481°, on remarque un palier satisfaisant à une composition variable d'un mélange d'oxydes bleu et jaune, de sorte que l'ensemble paraît vert. Par chauffage progressif jusqu'à 1150°, ce mélange gagne de l'oxygène et se transforme en oxyde WO_3 jaune d'or.

b) *par le chlorure stanneux.* Le produit obtenu en se servant de chlorure stanneux comme réducteur, suivant MDIVANI[2] conduit à une courbe tout à fait analogue à la précédente, représentée sur la Figure 2 et indiquant son minimum entre les mêmes températures.

c) *par la phénylhydrazine.* Le précipité vert obtenu suivant la méthode de DOTREPPE[3] fournit encore une courbe similaire aux précédentes; il faut chauffer au moins jusqu'à 985° pour obtenir l'oxyde jaune WO_3.

B. Précipitation en tungstates métalliques

a) *de calcium.* La courbe relative à ce corps a déjà été tracée à l'article Calcium[4]; rappelons que ce sel devient anhydre à partir de 400°.

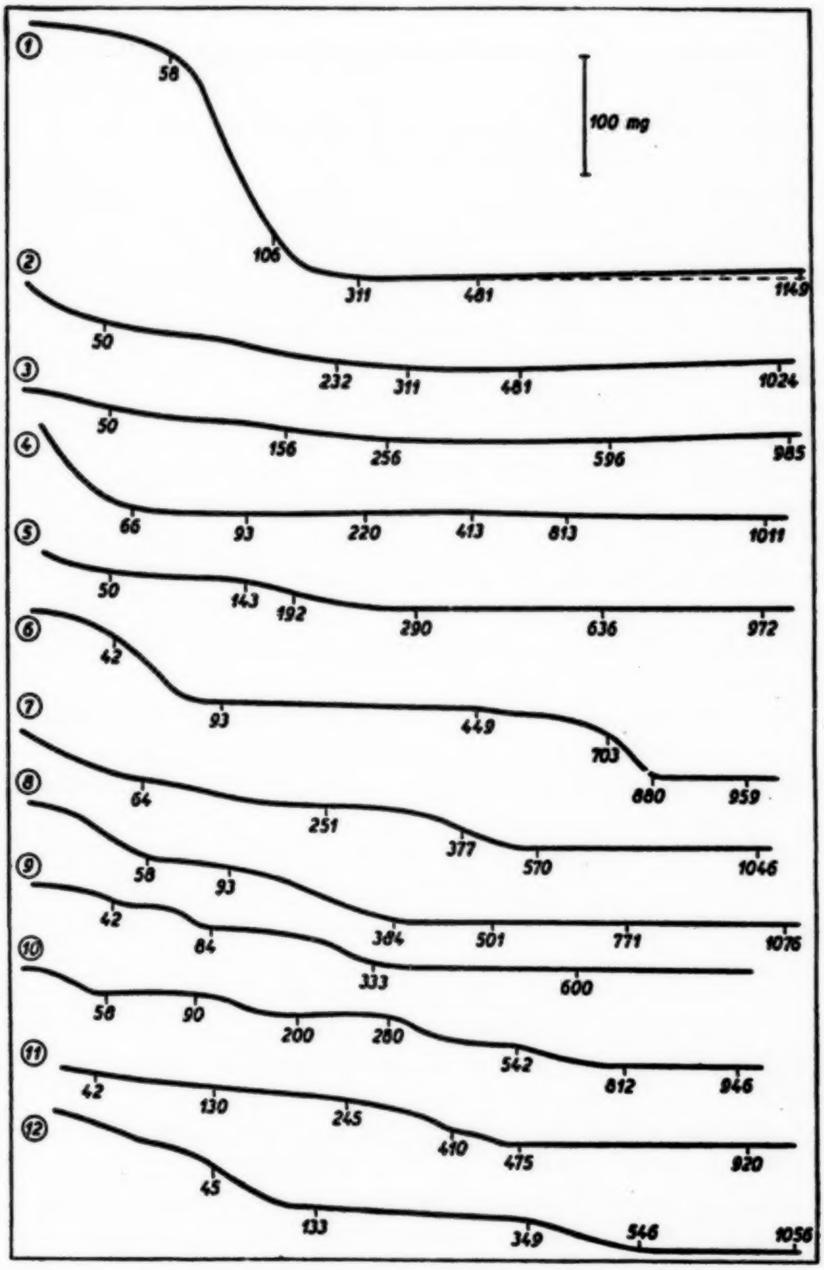
b) *de baryum.* Si l'on traite sans précautions, comme l'ont fait SMITH ET BRADBURY[5], le tungstate de sodium par la solution bouillante de chlorure de baryum, le tungstate de baryum formé retient une légère trace de carbonate de baryum qui se manifeste sur le graphique de la Figure 4 par un palier allant de 93 à 423° au moins; de là, la nécessité d'opérer à l'abri de l'air comme l'ont fait BUSCARONS UBEDA ET HERRERA[6]. Si l'on opère à l'air libre, il faut chauffer au moins jusqu'à 1011° pour détruire complètement la petite quantité de carbonate de baryum (environ 1/100) retenue et le précipité de tungstate WO_4Ba est nécessairement surchargé de la quantité équivalente de baryte.

c) *de cadmium.* La précipitation effectuée suivant SMITH ET BRADBURY[5] conduit à un tungstate de cadmium qui devient anhydre, comme l'indique la courbe de la Figure 5, à partir de 290°.

d) *de plomb.* Le dosage du tungstène sous forme de tungstate de plomb est assez satisfaisant (BERNOUILLI)[7], (CARRIÈRE ET BERKEM)[8], à condition d'opérer comme ces derniers auteurs à pH 6—6.5; l'enregistrement est rigoureusement une droite horizontale qui ne sera pas reproduite; rappelons qu'inversement, le plomb ne peut se doser sous forme de tungstate (T. DUPUIS)[9].

e) *de mercure.* Le tungstate mercureux (souillé de nitrate mercureux précipitant) préparé suivant GIBBS[10] ET SPITZIN[11] se détruit progressivement sous l'action de la chaleur comme l'indique la courbe de la Figure 6; à 880°, le creuset ne contient plus que de l'oxyde WO_3.

Bibliographie p. 409.



Courbes de thermolyse des dérivés du tungstène:
Fig. 1. Précipitation en oxyde bleu par le zinc; Fig. 2. par le chlorure stanneux; Fig. 3. par la phénylhydrazine; Fig. 4. Tungstate de baryum; Fig. 5. Tungstate de cadmium; Fig. 6. Tungstate mercureux; Fig. 7. Précipitation par la cumidine; Fig. 8. par l'α-naphtylamine; Fig. 9. par la benzidine; Fig. 10. par l'acridine; Fig. 11. par la β-naphtoquinoléine; Fig. 12. par la tétrabase

Bibliographie p. 409.

C. Précipitation en tungstates d'amines

a) *par la cumidine*. Sous l'action de la cumidine, on précipite vraisemblablement suivant KAFKA[12], un tungstate de cumidinium qu'il semble impossible toutefois d'isoler à l'état de pureté. La courbe de la Figure 7 est, en effet, sans cesse décroissante jusqu'à 570°, température à laquelle commence le palier horizontal de l'anhydride WO_3.

b) *par l'α-naphtylamine*. La courbe de la Figure 8 tracée avec le précipité obtenu suivant TSCHILIKIN[13] avec l'α-naphtylamine, est assez voisine de la précédente; le poids constant pour l'anhydride WO_3 se manifeste dès 771°.

c) *par la benzidine*. Là encore, le précipité dit de tungstate de benzidine semble peu stable vers 84° malgré une inflexion assez marquée sur la courbe de la figure 9; il faut chauffer au moins jusqu'à 600° pour obtenir l'anhydride tungstique à poids constant.

d) *par l'acridine*. En suivant la technique de FIDLER[15], nous avons obtenu un tungstate dont la courbe de thermolyse (Fig. 10) présente deux paliers horizontaux successifs, l'un de 58° à 90°, l'autre de 200 à 280°, pour lesquels les poids moléculaires calculés ne s'accordent pas avec les formules simples, et, en particulier, ne correspondent pas à la formule $8WO_4H_2.5C_{13}H_9N$ donnée par l'auteur; il faut donc se résoudre à détruire ce précipité par la chaleur, et, à 812°, on arrive au palier horizontal de l'oxyde jaune d'or WO_3.

e) *par la β-naphtoquinoléine*. En opérant comme PLATUNOV ET KIRILLOVA[16], on arrive à un précipité dont la courbe de thermolyse (Fig. 11) descend continuellement jusqu'à 475°; c'est la température minimum à laquelle il faut chauffer pour obtenir l'anhydride tungstique.

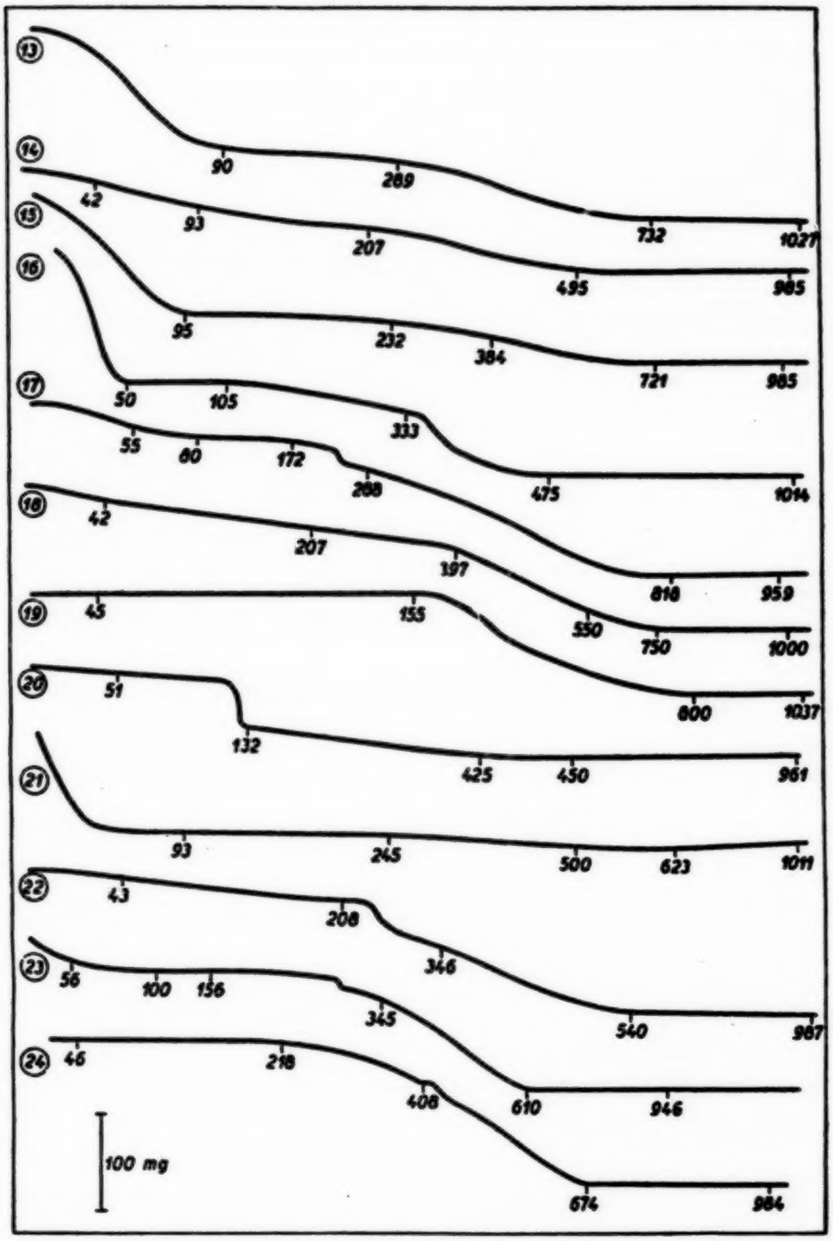
f) *par la tétrabase*. Le précipité obtenu d'après PAPAFIL ET CERNATESCO[17], donne encore une courbe du même genre qui cesse de décroître à partir de 547°, température à laquelle il faut porter le précipité pour obtenir un poids constant en anhydride.

g) *par la cétone de Michler*. Le dépôt obtenu d'après KAFKA[12] avec la cétone de MICHLER ne nous paraît pas non plus défini; il fournit une courbe de thermolyse (Fig. 13) qui décroît jusqu'à 732°, mais, il faut ensuite chauffer jusqu'à 1017° pour réoxyder l'oxyde bleu formé au cours de la réduction.

h) *par le wolfrom* (*réactif de* YOE). La précipitation du tungstate de sodium à l'aide du wolfrom fournit une courbe (Fig. 14) identique à la précédente; elle est décroissante jusqu'à 495° et il reste alors dans le creuset un mélange d'oxydes bleu et jaune qui doit s'oxyder lentement par chauffage comme l'indique la montée de la courbe après cette température; on s'arrêtera, par exemple, à 1020° comme dans le cas précédent.

D. Précipitation en tungstates d'alcaloïdes

a) *par la quinine*. Nous avons adopté le mode opératoire de LEFORT[19] et dans



Courbes de thermolyse des dérivés du tungstène:
Fig. 13. Précipitation par la cétone de MICHLER; Fig. 14. par le réactif de YOE; Fig. 15. par la quinine; Fig. 16. par la cinchonine; Fig. 17. par la brucine; Fig. 18. par la totaquine; Fig. 19. par le nitron; Fig. 20. par l'α-benzoïnoxime; Fig. 21. par le prontosil; Fig. 22. par le tannin et l'antipyrine; Fig. 23. par la vanillidène-benzidine; Fig. 24. par l'oxine

Bibliographie p. 409.

ce cas nous ne trouvons pas non plus de tungstate défini. La courbe de la Figure 15 qui ressemble beaucoup aux précédentes, est décroissante jusqu'à 721° et il faudra encore porter le précipité jusqu'à 1020° pour que l'oxyde bleu ait complètement disparu.

b) *par la cinchonine.* Nous arrivons au procédé à la cinchonine, réputé classique pour le dosage du tungstène; nous nous sommes servis de l'expérience de FIORENTINO[20]. La courbe tracée avec le précipité humide obtenu (Fig. 16) nous donne les renseignements suivants. Après départ de l'eau de mouillage apparaît un palier bien horizontal entre 50° et 105°; il n'y correspond pas de composé défini; en effet, avec un poids moléculaire apparent suivant ce palier de 321, on observe qu'une molécule WO_3 ne retient même pas 1/3 de molécule de cinchonine. Il faut donc que le précipité soit un produit d'adsorption ou que le lavage avec l'eau chlorhydrique l'ait détruit partiellement. Quoiqu'il en soit, on ne peut se servir de ce palier pour le dosage automatique du tungstène. En poursuivant le chauffage, on arrive à 475° à un mélange d'oxydes qui reprend lentement de l'oxygène jusqu'à 1014°, température qu'il faut nécessairement atteindre pour obtenir l'oxyde jaune d'or WO_3.

c) *avec la brucine.* En utilisant la brucine comme l'ont fait GRIMALDI ET DAVIDSON[21], on obtient une courbe sans palier (Fig. 17) qui indique la formation de l'oxyde WO_3 suivant le palier horizontal commençant à 818°.

d) *avec la totaquine.* La courbe tracée (Fig. 18) avec le précipité obtenu, suivant PHILIPP[22] indique que, conformément aux données de cet auteur, il faut porter le précipité au moins à 750° pour obtenir un poids correct en oxyde WO_3.

E. Précipitation par le nitron

Contrairement aux nitrate, perchlorate, perrhénate de nitron, le précipité obtenu avec l'acide tungstique, préparé par GUTBIER ET WEISE[23], quoique stable jusqu'à 155°, tout en gagnant légèrement du poids, n'a pas de formule définie. Le palier horizontal correspondant à ce produit d'adsorption ou de destruction, présente un poids moléculaire apparent de 370 pour une molécule WO_3. Il faut alors, comme l'indiquent les auteurs ci-dessus, porter le précipité jusqu'à 800° pour obtenir le poids constant en ce dernier oxyde, et, par suite, il paraît peu intéressant de gaspiller un réactif aussi précieux que le nitron pour le dosage du tungstène.

F. Précipitation par l'α-benzoïnoxime

Le précipité obtenu suivant YAGODA ET FALES[24] avec la benzoïnoxime n'est pas non plus défini; la courbe représentative de la thermolyse (Fig. 20) décroît progressivement pour présenter un minimum très aplati entre 425° et 450°; puis, on observe une réoxydation lente du mélange d'oxydes apparus, en chauffant au moins jusqu'à 961°.

Bibliographie p. 409.

G. Précipitation par le prontosil

La courbe obtenue avec le prontosil (Fig. 21) tout à fait identique à la précédente, résulte de la préparation de SHALYAGIN, FOMIN ET STAROSTINA[25]. Le précipité, qui n'a pas de formule définie, abandonne un mélange d'oxydes à poids constant entre 500° et 623°, mélange qui reprend lentement de l'oxygène jusqu'à 1011°.

H. Précipitation par le tannin et l'antipyrine

D'après MOSER ET BLAUSTEIN[26], ces deux réactifs donnent encore un précipité sans formule définie pour lequel la courbe de thermolyse (Fig. 22) indique une perte de poids jusqu'à 540°, température du minimum. Il faut porter au moins le mélange d'oxydes obtenu à 987° pour obtenir un poids correct.

I. Précipitation par la vanillidène-benzidine

Le précipité formé d'après HOVORKA[27] avec cette association moléculaire conduit à la courbe de la Figure 23 sur laquelle on observe un palier horizontal entre 100 et 156°. Il y correspond un poids moléculaire apparent de 345 qui ne s'accorde pas avec l'existence d'un composé défini. En chauffant jusqu'à 610°, la matière organique se détruit, et, à cette température, commence le palier sensiblement horizontal de l'oxyde WO_3.

J. Précipitation par l'oxine

La technique de précipitation suivie est due à JILEK ET RYSANEK[28] qui donnent au précipité la formule aberrante $WO_2\ (C_9H_6ON)_2$, puis, détruisent ce précipité afin de peser l'oxyde WO_3 résultant. Le précipité formé donne un palier bien horizontal jusqu'à 218°, mais, il est facile de voir qu'il n'a pas la formule annoncée; sa composition change d'une expérience à l'autre et il renferme toujours moins d'une molécule d'oxine pour une d'anhydride tungstique. Dans le cas de la Figure 24, le poids moléculaire apparent suivant le palier est 435 au lieu de 503.92 qu'exigerait la formule ci-dessus. L'oxyde WO_3 apparaît dès 674°; la méthode à l'oxine ne peut donc être recommandée pour le dosage du tungstène.

REMERCIEMENTS

Ce travail n'a pu être effectué que grâce à l'amabilité de MM. les professeurs YOE (Charlottesville, Virginia), JANOT (Faculté de Pharmacie, Paris), de M. PAUL RUMPF (Maître de Recherches, Paris) et des Etablissements ROUSSEL (Paris) qui, nous ayant fourni des réactifs rares, trouveront ici l'expression de nos chaleureux remerciements.

Bibliographie p. 409.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Zinc	WO_3	au-dessus de 1150°
Chlorure stanneux	WO_3	,, 1150°
Phénylhydrazine	WO_3	,, 985°
Sel de calcium	WO_4Ca	,, 400°
Sel de baryum	WO_4Ba	,, 1011°
Sel de cadmium	WO_4Cd	,, 290°
Sel de plomb	WO_4Pb	,, 100°
Sel de mercure(I)	WO_3	,, 880°
Cumidine	WO_3	,, 570°
α-naphtylamine	WO_3	,, 771°
Benzidine	WO_3	,, 600°
Acridine	WO_3	,, 812°
β-naphtoquinoléine	WO_3	,, 475°
Tétrabase	WO_3	,, 547°
Cétone de MICHLER	WO_3	,, 1017°
Réactif de YOE	WO_3	,, 1020°
Quinine	WO_3	,, 1020°
Cinchonine	WO_3	,, 1014°
Brucine	WO_3	,, 818°
Totaquine	WO_3	,, 750°
Nitron	WO_3	,, 800°
α-Benzoïnoxime	WO_3	,, 961°
Prontosil	WO_3	,, 1011°
Tannin + Antipyrine	WO_3	,, 987°
Vanillidène-benzidine	WO_3	,, 610°
Oxine	WO_3	,, 674°

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD (dernier modèle, avec cycle thermique imposé), les auteurs ont tracé la courbe de thermolyse de tous les précipités suggérés, jusqu'ici, pour le dosage pondéral du *tungstène*. Les méthodes utilisant l'oxyde bleu sont à rejeter; parmi celles qui utilisent des tungstates métalliques, il faut espérer conserver celles au calcium, au cadmium et au plomb; c'est dans cette direction qu'il faudra rechercher des procédés de dosage automatique quoique ces réactifs ne nous paraissent ni sélectifs ni spécifiques. Tous les autres procédés avec les amines, les alcaloïdes et les réactifs divers conduisent à la pesée de l'anhydride WO_3. C'est naturellement l'emploi de cumidine qu'il faut conseiller pour la rapidité; de plus, le réactif est facile et économique à synthétiser. Il résulte de notre étude que l'on ne connait pas encore jusqu'ici de réactif organique donnant un complexe stable, à basse température, avec le tungstène; en particulier, la formule donnée pour l'oxinate nous paraît sujette à caution.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance (newest form), the authors have traced the thermolysis curves of all the precipitates proposed up till now for the gravimetric determination of wolfram. The methods using the blue oxide should be dropped; amongst the ones involving metallic wolframates, those using calcium, cadmium and lead should preferably be retained. Although these reagents seem to be neither selective nor specific, methods for the automatic determination should be looked for in this direction. All the other methods with amines, alkaloids

Bibliographie p. 409

and various other reagents only lead to the weighing of the anhydride WO_3. Cumidine is an attractive reagent since it reacts rapidly and can be easily and cheaply produced. From our investigations it became evident that there is not yet known any organic reagent which gives rise to a stable complex with wolfram at low temperatures; in particular, the formula given for the oxinate seems to be questionable.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von Chevenard (neuestes Modell) haben die Verfasser die Thermolysekurven aller Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung von Wolfram vorgeschlagen worden sind. Die Methoden, welche das blaue Oxyd verwenden, müssen verworfen werden; von den Methoden die metallische Wolframate verwenden, kann man vielleicht die Calcium-, Cadmium- und Bleiwolframat-Methode beibehalten; hier wird eine etwaige automatische Bestimmungsmethode zu suchen sein, obwohl die entsprechenden Reagenzien weder selektiv noch spezifisch zu sein scheinen. Alle anderen Arbeitsverfahren mit Aminen, Alkaloiden und verschiedenen Reagenzien führen zur Wägung von WO_3. Die Cumidin-Methode ist wegen ihrer Schnelligkeit am meisten zu empfehlen; auch kann das entsprechende Reagenz leicht und billig synthetisiert werden. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass man bisher kein organisches Reagens kennt, welches mit Wolfram ein bei niedriger Temperatur stabiles Komplex liefert; insbesondere die Formel des Oxinates scheint fraglich.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Dotreppe, *Chimie et Industrie*, N° spécial 173, mars 1931; C.A. 25 (1931) 3269.
[2] B. Mdivani, *Bull. soc. chim.*, 9 (1911) 122.
[3] G. Dotreppe, *Bull. soc. chim. Belg.*, 38 (1929) 385.
[4] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 345.
[5] E. F. Smith et R. H. Bradbury, *Ber.*, 24 (1891) 2931.
[6] F. Buscarons Ubeda, S. Herrera et E. Loriente Gonzales, *Anales fis y quim.*, 42 (1946) 1139.
[7] F. Bernouilli, *Pogg. Ann.*, 111 (1860) 573.
[8] E. Carrière et R. Berkem, *Bull. soc. chim.*, 5 (1937) 1907.
[9] T. Dupuis, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 663.
[10] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 21 (1882) 565.
[11] V. Spitzin, *Z. anal. Chem.*, 75 (1928) 433.
[12] E. Kafka, *Z. anal. Chem.*, 52 (1913) 601.
[13] M. Tschilikin, *Ber.*, 42 (1909) 1302.
[14] G. von Knorre, *Ber.*, 38 (1905) 783.
[15] J. Fidler, *Collect. Czechosl. Chem. Communs*, 14 (1949) 648.
[16] B. A. Platunov et N. M. Kirillova, *Khim. Referat Zhur.*, 4 (1941) 73; *C.A.*, 37 (1943) 4983.
[17] M. Papafil et R. Cernatesco, *Ann. scient. Univ. Jassy*, 16 (1931) 526; *C.B.*, (1931—II) 2037.
[18] J. H. Yoe et A. L. Jones. *C.A.*, 38 (1944) 696; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 45.
[19] J. Lefort, *Compt. rend.*, 92 (1881) 1461.
[20] G. Fiorentino, *Giorn. chim. ind. applicata*, 3 (1921) 56.
[21] F. S. Grimaldi et N. Davidson, *U. S. Geol. Survey*, Bull. N° 950, (1946) 135; *C.A.* 41 (1947) 49.
[22] P. Philipp, *Anais. assoc. quim. Brasil*, 6 (1947) 161.
[23] A. Gutbier et L. Weise, *Z. anal. Chem.*, 53 (1914) 426.
[24] H. Yagoda et A. Fales, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 640.
[25] V. V. Shalyagin, V. V. Fomin et V. G. Starostina, *Zavodskaya Lab.*, 13 (1947) 679; *C.A.* 42 (1948) 7195.
[26] L. Moser et W. Blaustein, *Monatsh.*, 52 (1929) 351.
[27] V. Hovorka, *Collect. Czechoslov. Chem. Communs*, 10 (1938) 518; *C.A.*, 33 (1939) 1625.
[28] A. Jilek et A. Rysanek, *id.* 5 (1933) 136; *C.A.*, 30 (1936) 7062.

Reçu le 22 juillet 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LI. DOSAGE DU ZIRCONIUM*

par

MME JANINE STACHTCHENKO ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Ce mémoire se rapporte à l'étude des courbes de thermolyse obtenues à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD avec tous les précipités servant à doser pondéralement le zirconium. Ces différents modes de dosage se rangent de la façon suivante:

A en hydroxyde a) par l'ammoniaque, b) par l'ammoniac, c) par l'aniline, d) par la diméthylaniline, e) par la diéthylaniline, f) par la benzylamine, g) par la xylidine, h) par la pyridine, i) par la pipéridine, j) par la quinoléine, k) par la phénylhydrazine, l) par le tannin,
B en "peroxyde",
C en iodate,
D en sélénite basique,
E en phosphate, a) par le phosphate diammonique, b) par l'acide métaphosphorique,
F en arséniate,
G en phosphate de méthyle et de zirconyle,
H en *m*-nitrobenzoate,
I en cupferronate,
J en mandélate,
K en *p*-bromomandélate,
L en oxinate,
M en complexe avec l'arrhénal,
N en propylarsinate,
O en phénylarsinate,
P en hydroxyphénylarsinate,
Q en complexe avec l'atoxyl.

Nous allons examiner l'allure de ces courbes et choisir celles d'entre elles qui peuvent servir pour le dosage automatique du zirconium, en remarquant que seule l'aniline donne un corps se rapprochant le plus de la composition de l'hydroxyde $(HO)_4Zr$.

---

* Pour L (Tungstène), voir M. DE CLERQ ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 401.

Bibliographie p. 421.

Nous n'avons pas pu reproduire la précipitation en picrate, suivant SPETER[9].

A. Précipitation en hydroxyde

a) *par l'ammoniaque.* En versant de l'ammoniaque dans la solution de chlorure de zirconyle, il se forme un précipité gélatineux bien connu; celui-ci conduit à la courbe de thermolyse de la Fig. 1 qui accuse un rapide départ d'eau d'imbibition jusqu'à 120°; la descente rapide de la courbe ne prévoit aucun accident pour la composition $(HO)_4Zr$; par contre, vers 120°, on observe une brisure nette pour la composition $(HO)_2ZrO$. La perte d'eau de constitution s'effectue alors de 120° à 800°, mais, sans grande erreur sensible, on peut admettre que la portion entre 400 et 800° s'écarte peu d'une horizontale. Pour le dosage automatique, on envisagera donc la branche de courbe commençant à 400°.

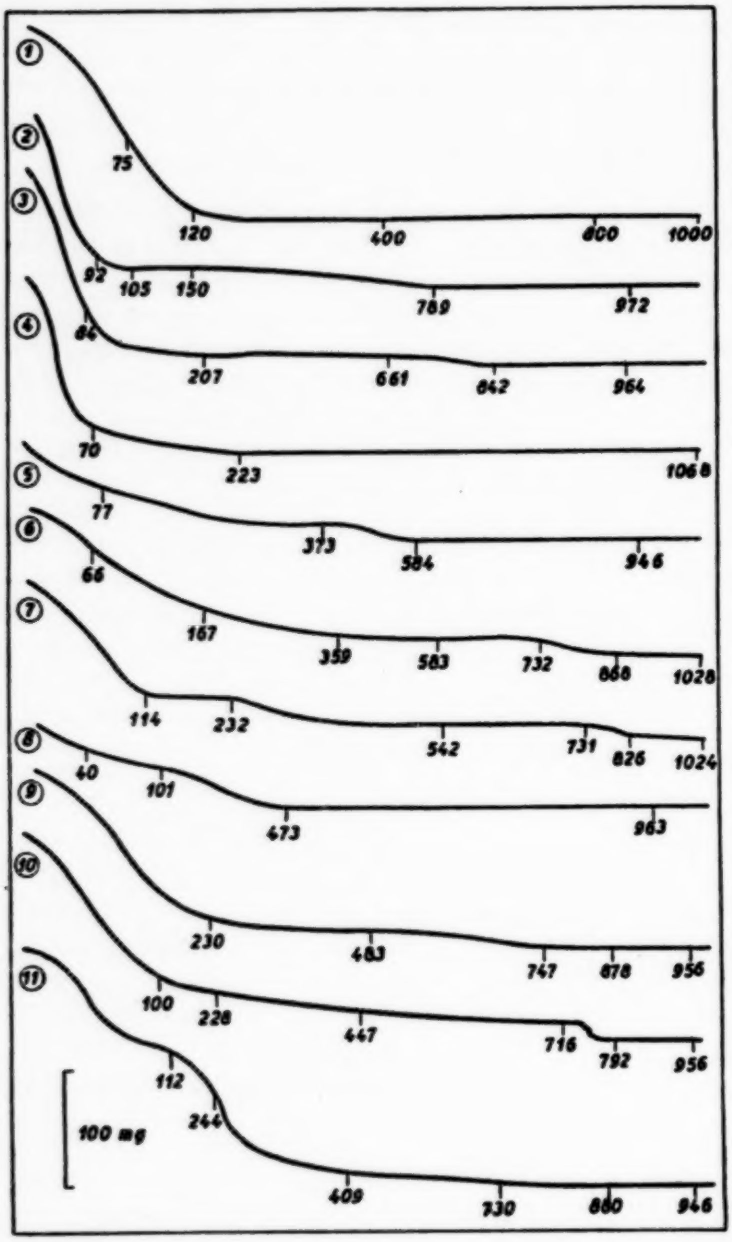
b) *par l'ammoniac.* Si maintenant, on effectue la précipitation, non plus avec l'ammoniaque, mais avec un lent courant d'air chargé de vapeurs d'ammoniac suivant la technique imaginée par TROMBE[1], on obtient un dépôt donnant à l'enregistrement une courbe tout à fait identique à la précédente (Fig. 1) et, par suite, non reproduite; la brisure relative au composé hypothétique $(HO)_2ZrO$ se manifeste vers 143°; le palier relatif à la zircone devient sensiblement horizontal à 467° et rigoureusement, à partir de 637°.

c) *par l'aniline.* Si l'on remplace l'ammoniaque par l'aniline, suivant la technique de A. MACMICHAEL JEFFERSON[2], on constate que l'aspect de la courbe de thermolyse représentée sur la Fig. 2 change complètement. Vers 105°, on observe un changement brusque de direction et un palier sensiblement horizontal se maintient entre 105° et 150°; la hauteur de ce palier s'accorde avec la composition $(HO)_4Zr$. Cet hydroxyde perd alors progressivement de l'eau. Vers 789°, nous observons une nouvelle brisure dans la courbe s'accordant assez bien avec la composition $(HO)_2ZrO$; par contre, la déshydratation finale est assez pénible; il faut chauffer pendant une heure à 972° pour obtenir le poids correspondant à la zircone.

d) *par la diméthylaniline.* En utilisant la diméthylaniline, d'après le même auteur[2], le précipité obtenu donne une courbe de thermolyse ressemblant beaucoup à la précédente (Fig. 3); toutefois, le palier relatif à l'hydroxyde $(HO)_4Zr$ est moins distinctement marqué, mais, le poids constant pour l'oxyde ZrO_2 a lieu dès 842°.

e) *par la diéthylaniline.* Par emploi de la diéthylaniline bien rectifiée, il apparaît un précipité blanc qui brunit légèrement à la longue. La courbe de thermolyse

Bibliographie p. 421.



Courbes de thermolyse des dérivés du zirconium:
Fig. 1. Précipitation de la zircone par l'ammoniaque ou l'ammoniac;
Fig. 2. id. par l'aniline;
Fig. 3. id. par la diméthylaniline;
Fig. 4. id. par la diéthylaniline;
Fig. 5. id. par la benzylamine;
Fig. 6. id. par la xylidine;
Fig. 7. id. par la pyridine;
Fig. 8. id. par la pipéridine;
Fig. 9. id. par la quinoléine;
Fig. 10. id. par la phénylhydrazine;
Fig. 11. id. par le tannin

qui lui correspond (Fig. 4) montre, au cours de la déshydratation, un changement brusque de direction à 60° sans signification précise, puis, cette déshydratation se poursuit plus lentement et l'on arrive à la zircone, à poids constant, à 223°. Cette méthode de précipitation paraît donc plus intéressante que les autres et nous la réservons pour le dosage automatique.

f) *par la benzylamine.* Le précipité obtenu avec la benzylamine[2] donne une courbe de thermolyse encore différente, toujours décroissante jusqu'à 584° (Fig. 5). Nous observons à 373° une inflexion dans la courbe correspondant à l'hydroxyde $(HO)_2ZrO$.

Bibliographie p. 421.

g) *par la xylidine.* Par emploi de xylidine suivant A. MACMICHAEL JEFFERSON[2], nous obtenons un précipité qui conduit à la Fig. 6 sur laquelle nous n'observons pas de palier horizontal correspondant à la composition $(HO)_4Zr$, mais seulement un changement de direction vers 732° qui ne correspond à aucune composition simple; après 868°, les dernières traces d'eau disparaissent très lentement et il faut chauffer au moins jusqu'à 1028° pour obtenir le poids constant en zircone. La méthode n'est donc pas recommandable.

h) *par la pyridine.* La précipitation de l'hydroxyde effectuée à l'aide de pyridine suivant le même auteur[2] conduit à une courbe d'allure similaire, mais, s'infléchissant assez longuement entre 114° et 232°. Le palier horizontal correspondant conduit à un poids moléculaire de 154. 72 (au lieu de 159.22, calculé pour $(HO)_4Zr$). De même vers 731°, notre résultat est un peu faible pour la formule calculée $(HO)_2ZrO$. Le poids constant pour l'oxyde ZrO_2 est atteint vers 850° (Fig. 7).

i) *par la pipéridine.* Nous avons réalisé un précipité avec la pipéridine, suivant[2], qui conduit à l'enregistrement de la Fig. 8. Le poids constant s'obtient dès 473° pour la zircone. On remarque entre 40° et 100° une inflexion qui correspond assez bien à l'hydroxyde $(HO)_4Zr$.

j) *par la quinoléine.* La précipitation par la quinoléine, effectuée suivant[2], donne une courbe toujours du même type (Fig. 9) avec poids constant vers 878° seulement. Le précipité, malgré son aspect de corps sec, retient énergiquement l'eau et la quinoléine.

k) *par la phénylhydrazine.* La précipitation de l'hydroxyde de zirconium réalisée suivant E. T. ALLEN[3] conduit à un produit qui perd, comme l'indique la courbe de la Fig. 10, de l'eau jusque vers 792°. Au voisinage de 716°, la déshydratation se ralentit et la composition observée correspond bien avec la formule $(HO)_2ZrO$. Au-dessus de 792°, la zircone apparaît.

l) *par le tannin.* La précipitation de l'hydroxyde de zirconium avec le tannin a été réalisée conformément aux indications de W. R. SCHOELLER[4]. Le précipité résultant nous a permis de tracer la courbe de pyrolyse de la Fig. 11 sur laquelle nous observons une perte de poids continue jusqu'à 730°, mais, avec changement de direction brusque et perte de poids très lente depuis 635°. Cette méthode, à cause du milieu réducteur qu'elle engendre, occasionne une minime réduction du zirconium; en effet, la branche allant de 730° à 880° monte très légèrement pour donner ensuite un palier. C'est la seule courbe dans cette famille présentant la singularité.

B. Précipitation en "peroxyde"

D'après BAILEY[5], si l'on traite le sulfate de zirconyle, en milieu sulfurique très dilué, par l'eau oxygénée à 100 volumes, on obtiendrait un précipité de formule $Zr_2O_5.4\ H_2O$ se prêtant à l'analyse. Nous avons reproduit cette expérience et le précipité blanc formé, chauffé dans la thermobalance, donne naissance à la courbe de la Fig. 12 où l'on n'observe aucun palier relatif à ce peroxyde. La courbe tracée présente une ressemblance frappante avec celle de la Fig. 1 (précipitation par l'ammoniaque), toutefois, la brisure s'y produit dès 75° et la perte de poids due au départ d'eau s'effectue d'une manière insensible jusqu'à 955°; cependant, entre 300 et 955°, la perte de poids n'atteint pas 1/70 en poids. Ce procédé nous paraît peu intéressant d'autant plus que le précipité filtre très mal. Si donc, nous avons formé un peroxyde, l'oxygène actif qu'il est supposé contenir, doit se dégager en même temps que l'eau sans fournir l'apparence d'un composé défini.

C. *Précipitation en iodate*

En traitant un sel de zirconium par l'iodate de potassium suivant la technique de CHERNIKHOV et USPENKAYA[6], nous avons obtenu un précipité blanc qui ne paraît pas avoir de composition définie. La courbe de pyrolyse (Fig. 13) qui lui correspond est régulièrement décroissante jusqu'à 395° où commence un palier presque horizontal s'étendant jusque vers 480°. Nous avons isolé le produit apparu suivant ce palier; le dosage de l'iode et du zirconium conduit à une formule compliquée d'iodate basique de zirconium. Les auteurs ci-dessus recommandent de sécher le précipité à 45°, mais, pour cette température la courbe décroît. Au-dessus de 480°, on observe un départ rapide d'iode et d'oxygène, toutefois, la zircone apparue au-dessus de 950° n'est pas pure; l'iode qu'elle absorbe la teinte en jaune. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

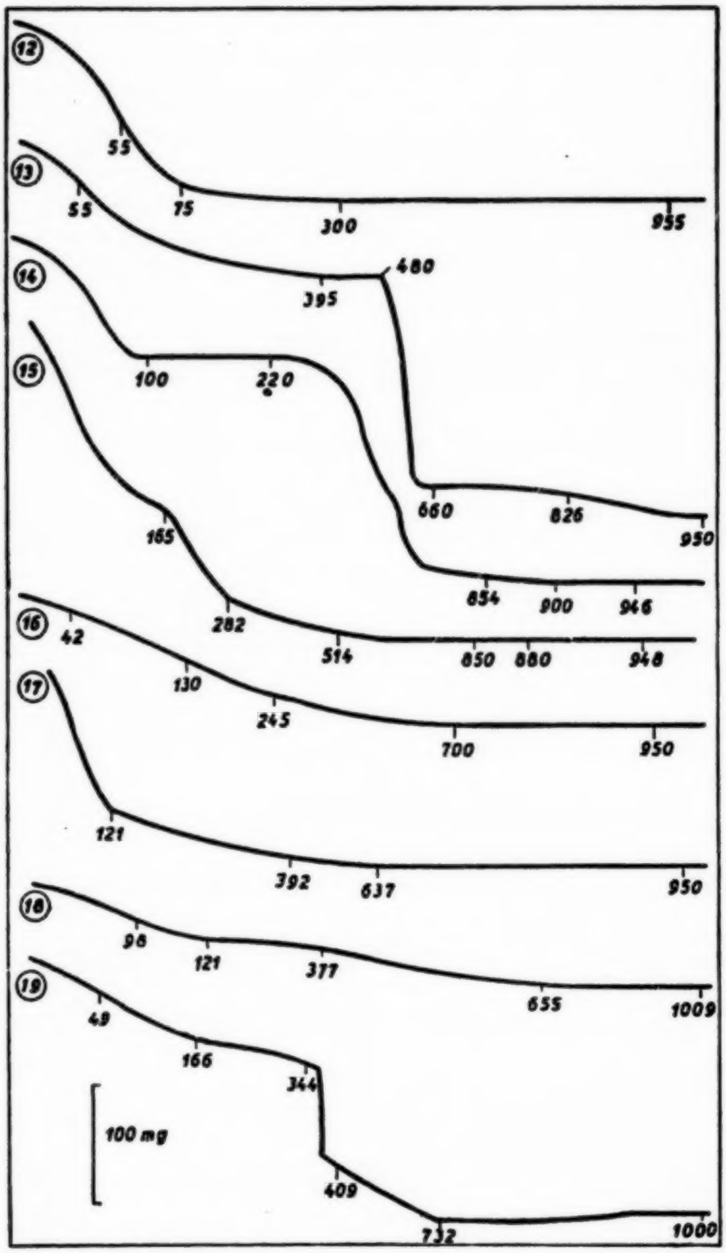
D. *Précipitation en sélénite basique*

Le mode opératoire suivi est celui de CLAASSEN[7] et consiste simplement à ajouter de l'acide sélénieux dans une solution de tétrachlorure de zirconium. La courbe tracée avec le dépôt obtenu (Fig. 14), présente un palier entre 100 et 220° (l'auteur indique de sécher entre 120 et 200°), puis le sélénium et l'oxygène se dégageant, nous arrivons à la zircone vers 900°. Cependant le palier ne nous paraît pas correspondre à un produit défini; le calcul nous donne 330 pour son poids moléculaire; la formule $(SeO_3)_2Zr$ exige 345.6 et la formule $SeO_3.ZrO$ demande 234.18. Le précipité que nous avons fait à la suite de CLAASSEN est un mélange et son utilisation nous semble sujette à caution.

E. *Précipitation en phosphate*

a) *par le phosphate diammonique.* Si l'on effectue la précipitation conformément aux idées de STUMPER ET METTELOCK[8], on aboutit à un précipité riche en eau

Bibliographie p. 421.



Courbes de thermolyse des dérivés du zirconium:
Fig. 12. Peroxyde;
Fig. 13. Iodate;
Fig. 14. Sélénite basique;
Fig. 15. Phosphate par le phosphate diammonique;
Fig. 16. Phosphate par l'acide métaphosphorique;
Fig. 17. Arséniate;
Fig. 18. Phosphate de méthyle et de zirconyle;
Fig. 19. *m*-Nitrobenzoate

qui se déshydrate rapidement jusque vers 282° (Fig. 15); à cette température, la formule du précipité s'accorde avec celle d'un phosphate diacide de zirconyle $(PO_4H_2)_2ZrO$, mais, celui-ci n'est pas stable pendant longtemps; il perd très régulièrement les éléments de deux molécules d'eau, pour conduire au pyrophosphate de zirconium P_2O_7Zr à une température difficile à déterminer, mais, que l'on peut situer entre 850° et 880°.

b) *Par l'acide métaphosphorique.* La précipitation avec l'acide métaphoshorique a été réalisée suivant le mémoire de WILLARD ET HAHN[11] et nous a conduits à la courbe de la Fig. 16, régulièrement décroissante jusqu'à 700°, température à laquelle commence le palier horizontal de pyrophosphate de zirconium.

F. Précipitation en arséniate

La précipitation du zirconium, en milieu acide, par l'arséniate disodique suivant **Axt**[10] **Claassen et Visser**[10], conduit à un abondant précipité difficile à laver, collant aux parois des vases de verre et qui répond approximativement à la formule AsO_4HZrO, caractérisé par une brisure à 121° dans la courbe de la Fig. 17. Les auteurs conseillent de redissoudre ce précipité dans un acide et d'en reprécipiter la zircone par l'ammoniaque. C'est peut être une solution heureuse. En effet, si la courbe 17 présente bien un palier horizontal à partir de 637°, celui-ci ne correspond pas rigoureusement à la formule As_2O_7Zr d'un pyroarséniate. Le précipité retient énormément le réactif précipitant, surtout l'arséniate d'ammonium, de sorte que la méthode de dosage apparaît présentement sans issue.

G. Précipitation en phosphate de méthyle et de zirconyle

En suivant le mode opératoire de **Willard et Hahn**[11], avec un très grand excès de réactif, nous avons réussi à préparer un précipité dont la courbe de chauffage ressemble beaucoup à celle de la Fig. 16. On note un changement de direction entre 98 et 121° (Fig. 18), puis, on aboutit au pyrophosphate de zirconium à partir de 655°. Cette méthode nous paraît sans intérêt étant données la lenteur de la précipitation (2 jours au bain-marie) et la difficulté de préparation du réactif.

H. Précipitation en m-nitrobenzoate

Cette méthode récente due à **Osborn**[21] donne un précipité blanc, quantitatif dont la courbe de thermolyse (Fig. 19) présente les singularités suivantes. Elle descend lentement jusque vers 350° où une explosion brusque libère les groupements nitro. Le charbon brûle ensuite très lentement jusqu'à 827° produisant une réduction partielle du zirconium; en effet la courbe remonte ensuite très lentement et il faut atteindre 1000° au moins pour espérer avoir le commencement du palier horizontal correspondant à la zircone. Cette méthode n'est intéressante que pour les séparations.

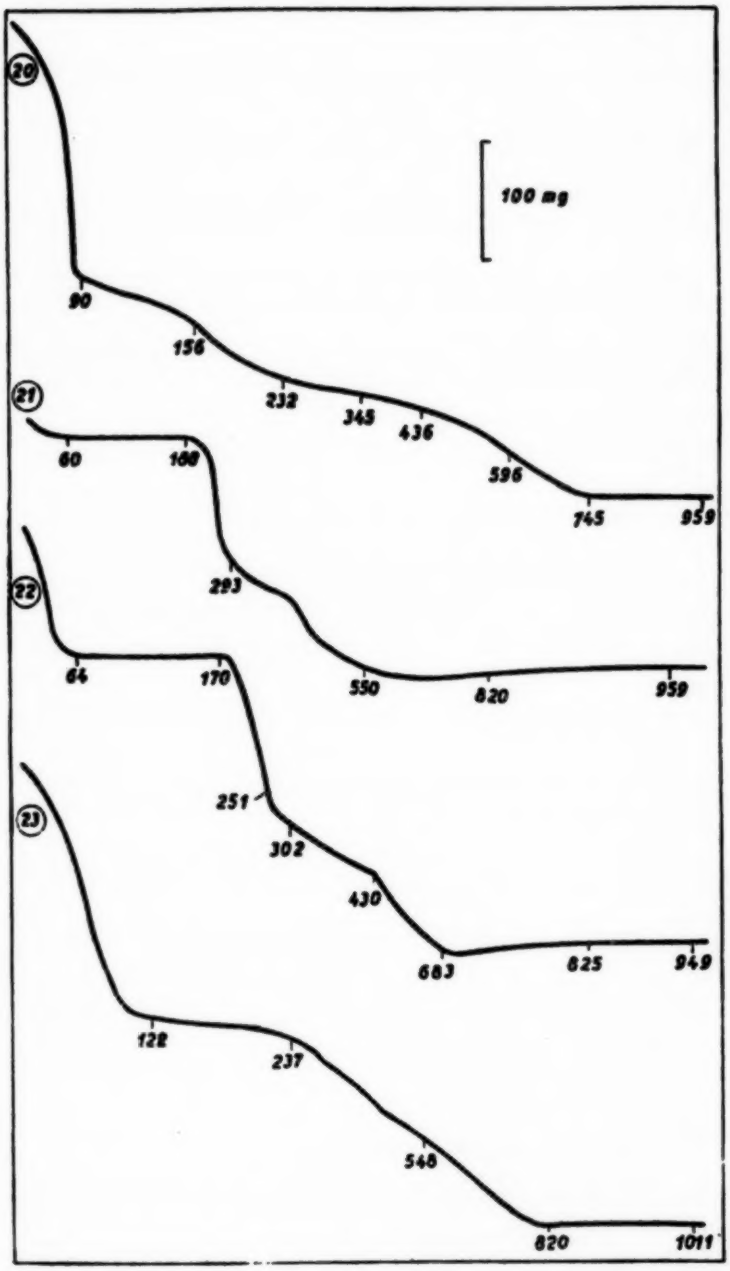
I. Précipitation en cupferronate

La précipitation avec le cupferron suivant **Thornton et Hayden**[12] et divers autres chercheurs[12] conduit à un produit très instable se dissociant brusquement vers 90°; le poids constant en zircone se réalise à partir de 745° (Fig. 20). La méthode paraît peu intéressante.

J. Précipitation en mandélate

Par application de la méthode récente de **Kumins**[13], nous avons obtenu avec

Bibliographie p. 421.



Courbes de thermolyse des dérivés du zirconium:
Fig. 20. Cupferronate;
Fig. 21. Mandélate;
Fig. 22. *p*-Bromomandélate;
Fig. 23. Oxinate

l'acide mandélique, un précipité quantitatif s'accordant bien avec la formule $(C_6H_4\text{-CHOH-CO}_2)_4Zr$ qui est stable, comme l'indique la Fig. 21 jusqu'à 188°. Nous proposons, bien entendu, le palier horizontal correspondant pour effectuer le dosage automatique du zirconium. Après destruction de la matière organique, celui-ci, comme dans le cas de l'acide *m*-nitrobenzoïque est partiellement réduit; en effet, à partir de 820°, on voit la courbe remonter, de façon à obtenir, au moins à 959°, un poids constant en zircone.

K. Précipitation en p-bromomandélate

Etant donné l'intérêt de la précipitation précédente, il était tout naturel d'augmenter le poids moléculaire du réactif précipitant; c'est ce qu'ont fait OESPER ET KLINGENBERG[14], en utilisant l'acide *p*-bromomandélique. L'une des courbes enregistrées avec le précipité est reproduite sur la Fig. 22; on y observe bien un palier de 64 à 170°, mais, il ne correspond pas à la formule annoncée $(BrC_6H_4\text{–}CHOH\text{–}CO_2)_4Zr$. Ainsi, au lieu de 1010.85 calculé pour le poids moléculaire, nous trouvons sur la courbe la valeur 849. Dans une autre expérience, nous arrivons à 901. Le précipité n'a donc pas de formule constante et l'on ne peut en faire état.

L. Précipitation en oxinate

Par application d'une technique très longue due à **Balanescu**[15], nous avons obtenu un précipité d'oxinate qui perd du poids jusqu'à 820° lorsqu'on le chauffe (Fig. 23). L'auteur propose de le sécher entre 130 et 140°. En fait, vers 100°, on observe bien la fin de la déshydratation, mais, l'oxinate anhydre n'est pas stable et le poids moléculaire trouvé sur la courbe s'établit à 705.3 au lieu de 659.22, valeur calculée. Nous proposons donc d'abandonner cette méthode.

M. Précipitation en complexe avec l'arrhénal

La précipitation du zirconium par l'arrhénal, suivant **Chandelle**[16], ne semble pas donner de composé défini. La courbe correspondante (Fig. 24) est toujours décroissante jusqu'à 520°, en particulier, nous n'observons pas de palier à 50° permettant d'effectuer, d'une manière satisfaisante, la pesée sous forme $(CH_3\text{-}AsO_3)_2Zr$. Le procédé doit donc être considéré seulement comme une séparation. Nous arrivons à la zircone à 971° et, depuis 521°, on constate la réoxydation lente du zirconium à la suite de l'action réductrice exercée dans le four par l'anhydride arsénieux et l'oxyde de carbone.

N. Précipitation en propylarsinate

La courbe de la Fig. 25 représente la pyrolyse du propylarsinate de zirconium que nous avons formé suivant la méthode d'**Arnold** et **Chandlee**[17]. Cette courbe présente une grande analogie avec la précédente; on voit qu'elle est continuellement décroissante jusqu'à 942° et le mélange résultant se réoxyde lentement. Vers 959°, on arrive au palier horizontal de la zircone.

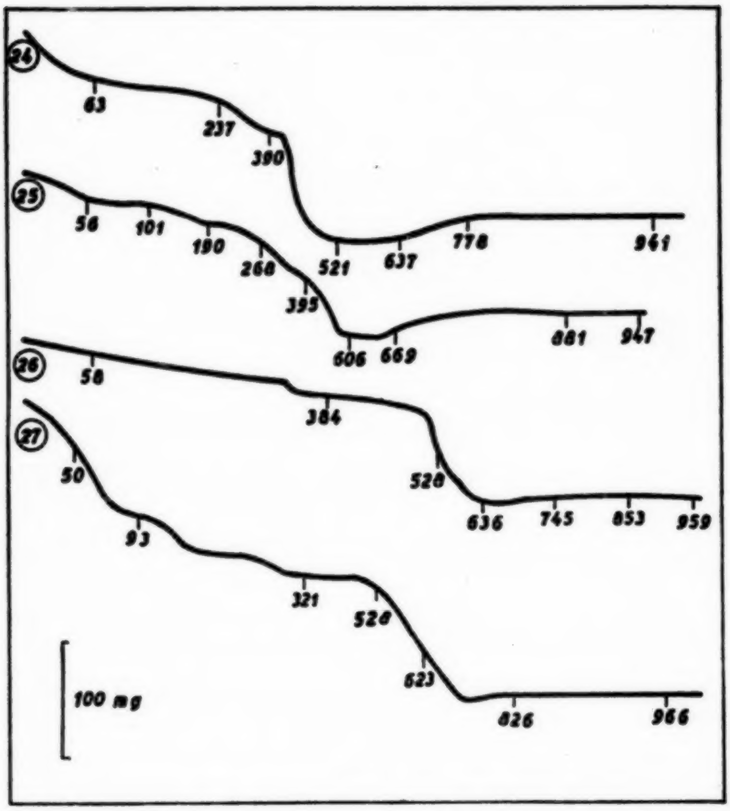
O. Précipitation en phénylarsinate

On peut répéter mot pour mot ce que nous venons de dire, au phénylarsinate préparé suivant **Medvedeva**[18]. La courbe (Fig. 26) décroît jusqu'à 636° et la réoxydation lente semble se terminer à 969°. Il est impossible de sécher quantitativement le phénylarsinate à basse température.

P. Précipitation en hydroxyphénylarsinate

La courbe de la Fig. 27 est relative au *p*-phénylhydroxy-arsinate de zirconium préparé suivant **Claassen**[19]; elle présente toutefois, malgré une grande similitude

Bibliographie p. 421.



Courbes de thermolyse des dérivés du zirconium:
Fig. 24. Composé avec l'arrhénal;
Fig. 25. Propylarsinate;
Fig. 26. Phénylarsinate;
Fig. 27. Hydroxyphénylarsinate ou dérivé avec l'atoxyl

d'allure, un minimum moins accentué que les trois courbes précédentes. Le palier horizontal relatif à la zircone commence vers 900°.

Q. Précipitation en complexe avec l'atoxyl

Enfin, la courbe obtenue avec le précipité à base de zirconium et d'atoxyl est tout à fait identique à la précédente. Nous ne la reproduirons pas. La précipitation a lieu suivant le mémoire de CHANDELLE[20].

Ainsi, tous ces dérivés arsenicaux conduisent à des résultats identiques; il faut plutôt les envisager comme des reactifs de separation et l'on choisira tantôt l'un, tantôt l'autre, suivant la nature des éléments accompagnant le zirconium.

La remontée de la courbe de destruction, notamment dans le cas de l'arrhénal nous a fait penser tout naturellement à l'existence d'une valence inférieure à quatre pour le zirconium. Nous avons recueilli avec soin les produits apparus au minimum de la courbe de la Fig. 24; l'analyse qualitative n'y décèle que du zirconium et de l'oxygène; l'analyse quantitative révèle une composition évidemment moins riche en oxygène que celle correspondant à la formule ZrO_2; l'analyse röntgenographique donne des spectres de DEBYE ET SCHERRER rigoureusement identiques à ceux de la zircone pure. L'explication du phénomène reste donc en suspens.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Dans le tableau suivant, nous avons rangé les différents précipitants du zir-

Bibliographie p. 421.

conium, les formes de pesée et les limites de température correspondantes. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour le dosage automatique.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
*Ammoniaque	ZrO_2	>400°
Ammoniac	id.	>467°
*Aniline	$(HO)_4Zr$	105-150°
id.	ZrO_2	>972°
Diméthylaniline	id.	>842°
*Diéthylaniline	id.	>223°
Benzylamine	ZrO_2	>584°
Xylidine	id.	1.028°
Pyridine	id.	>850°
Pipéridine	id.	>473°
Quinoléine	id.	>878°
Phénylhydrazine	id.	>792°
Tannin	id.	>880°
Eau oxygénée	id.	>955°
Iodate de potassium	aucune	aucune
Acide sélénieux	ZrO_2	>900°
Phosphate d'ammonium	P_2O_7Zr	>850°
Acide métaphosphorique	id.	>700°
Arséniate alcalin	aucune	aucune
Phosphate triméthylique	P_2O_7Zr	>655°
Acide *m*-nitrobenzoïque	ZrO_2	1.000°
Cupferron	id.	>745°
*Acide mandélique	$(C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CO_2)_4Zr$	60-188°
id.	ZrO_2	>959°
Acide *p*-bromo-mandélique	id.	>825°
Oxine	aucune	aucune
Arrhénal	ZrO_2	>971°
Acide propylarsinique	id.	>959°
Acide phénylarsinique	id.	>969°
Acide hydroxyphénylarsinique	id.	>900°
Atoxyl	id.	>900°

Les résultats précédents ont été obtenus soit avec des sels de zirconium ou de zirconyle formés avec de la zircone commerciale, soit avec de la zircone débarrassée de hafnium.

REMERCIEMENTS

Notre sympathie et nos remerciements vont à MM. ROSIN (Rahway, N. J.), OESPER (Cincinnati, Ohio), CATTELAIN et CHÉRAMY (Faculté de Pharmacie de Paris) qui ont bien voulu mettre spontanément des réactifs précieux à notre disposition.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les auteurs ont déterminé et étudié les courbes de thermolyse des précipités proposés pour le dosage du zirconium.

Bibliographie p. 421.

Ils rejettent les méthodes à l'acide picrique, à l'iodate de potassium, à l'arséniate d'ammonium et à l'oxine; ils proposent l'emploi de l'ammoniaque, de l'aniline, de la diéthylaniline et surtout de l'acide mandélique pour effectuer le dosage automatique. L'aniline permet de préparer l'hydroxyde de zirconium pur tandis que divers autres réactifs donnent aisément l'hydroxyde de zirconyle. Le problème de la réduction du zirconium par pyrolyse de ses dérivés arsenicaux a été posé mais non résolu.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the authors have traced and examined the thermolysis curves of the precipitates proposed for the determination of zirconium. The methods in which picric acid, potassium iodate, ammonium arsenate and oxine are used, have been rejected; those in which ammonia, aniline, diethylaniline and in particular mandelic acid are used, are recommended for the automatic determination of zirconium. Zirconium hydroxide can be prepared in a pure state by means of aniline, while various other reagents smoothly afford zirconyl hydroxide. The problem of reduction of zirconium by pyrolysis of its arsenic(V) derivatives has been posed but not solved.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD haben die Verfasser die Thermolysekurven die zur Bestimmung des Zirconiums vorgeschlagenen Niederschläge gezeichnet. Die Methoden mit Pikrinsäure, Kaliumjodat, Ammoniumarseniat und Oxin werden verworfen; Ammoniak, Anilin, Diäthylanilin und vor allem Mandelsäure werden zur Ausführung der automatischen Bestimmung vorgeschlagen. Mit Hilfe von Anilin kann man $Zr(OH)_4$ herstellen, während die anderen Reagentien leicht $ZrO(OH)_2$ geben. Die Frage, ob das vierwertige Zirconium durch Pyrolyse seiner Arsen(V)derivate reduziert wird, wurde aufgeworfen aber nicht geklärt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. TROMBE, *Compt. rend.*, 215 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.
[2] A. MACMICHAEL JEFFERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 24 (1902) 540.
[3] E. T. ALLEN, *ibid.*, 25 (1903) 421.
[4] W. R. SCHOELLER, *Analyst*, 69 (1944) 259.
[5] G. H. BAILEY, *J. Chem. Soc.*, 49 (1886) 149 et 481; *Z. anal. Chem.* 28 (1889) 699.
[6] Y. A. CHERNIKHOV ET T. A. USPENKAYA, *Zavodskaya Lab.*, 10 (1941) 248.
[7] A. CLAASSEN, *Z. anal. Chem.*, 117 (1939) 252; M. M. SMITH ET C. JAMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 1764; V. COPPIETERS, *Ing. Chim.*, 22 (1938) 179 et 233; W. G. SCHUMB ET F. E. PITTMAN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 512; G. SIMPSON ET W. C. SCHUMB, *C. A.*, 25 (1931) 2071; 27 (1933) 681; 29 (1935) 1359.
[8] R. STUMPER ET P. METTELOCK, *Bull. soc. chim. France*, 8 (1947) 674.
[9] M. SPETER, *Continental Met. Chem. Eng.*, 1 (1926) 83.
[10] M. AXT, *Ing. Chim.*, 22 (1938) 26. A. CLAASSEN ET J. VISSER, *Rec. trav. chim.*, 62 (1943) 172.
[11] H. H. WILLARD ET R. B. HAHN, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 293.
[12] W. M. THORNTON ET E. M. HAYDEN, *Am. J. Sci.*, 38 (1914) 137; A. ANGELETTI, *Gazz. chim. ital.*, 51 (1921) 285: J. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2358; HOPKIN AND WILLIAMS, *Organic reagents for Metals*. London. 4th Edition, page 21.
[13] C. A. KUMINS, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 376.
[14] R. E. OESPER ET J. KLINGENBERG, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1509.
[15] G. BALANESCU, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 101; P. SÜE ET G. WETROFF., *Compt. rend.* 196 (1933) 1813.
[16] R. CHANDELLE, *Bull. soc. chim. Belg.*, 46 (1937) 283.
[17] F. W. ARNOLD, JR. ET G. C. CHANDLEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 8.
[18] A. Medvedeva, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 254.
[19] A. CLAASSEN, *Rec. trav. chim.*, 61 (1942) 299.
[20] R. CHANDELLE, *Bull. soc. chim. Belg.*, 48 (1939) 12.
[21] G. H. OSBORN, *Analyst*, 73 (1948) 381.

Reçu le 23 octobre 1950

POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG DES JODIDIONS MITTELS SILBERNITRATLÖSUNG UND UMGEKEHRT MIT HILFE VON WASSERSTOFFELEKTRODE

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität, Budapest (Ungarn)

In einer unlängst erschienenen Arbeit[1] haben wir darauf hingewiesen, dass das während des Titrierens einer Silberlösung mit KJ oder umgekehrt in Gegenwart von genügender Menge *p*-Äthoxychrysoidin entstandene Farbstoffadsorbat die Eigenschaft der Protonen-Abgabe bzw. Aufnahme besitzt. Diese Aufnahme bzw. Abgabe von Protonen erreicht ihr Maximum in der Nähe des Äquivalenzpunktes und ist auch mit Farbänderung des Adsorbats verbunden.

Auf Grund dieses Effektes wurde schon in dieser Abhandlung die Möglichkeit der potentiometrischen Messung des Jodidions mittels Silberlösung oder umgekehrt erwähnt. In dieser Arbeit sind nur jene Titrierversuche bzw. deren Resultate (Fig. 1 und 2, Schaulinie 1-9) zusammengestellt, in welchen etwa 0.001 *M* KJ-Lösungen mit 12 Tropfen einer 0.2 %-igen alkoholischen *p*-Äthoxychrysoidinlösung versetzt mittels 0.01 *M* AgNO$_3$-Lösung, bzw. etwa 0.001 *M* AgNO$_3$-Lösungen mit derselben Indikatorlösung versetzt mittels 0.01 *M* KJ-Lösung mit Hilfe einer Glaselektrode als Indikatorelektrode ausgeführt wurden.

Es sei bemerkt, dass beim Anfang der Jodidtitration die entstandenen AgJ-Partikelchen infolge Jodidabsorption[*] eine negativ geladene Oberfläche erhalten. Ist genügend *p*-Äthoxychrysoidin vorhanden, so wird der Farbstoff gleich am Anfang des Titrierens von den Silberjodidpartikelchen und zwar in Form von Farbstoffkationen adsorptiv aufgenommen. Dies bedeutet soviel, dass das Adsorbat Protonen aufnimmt, was mit seinem Rotwerden verbunden ist. Im Äquivalenzpunkt werden die Silberjodidpartikelchen positiv umgeladen, was mit Protonenabgabe des Farbstoffadsorbates verbunden ist. Die Protonen sind von den im Adsorbat gebundenen Farbstoffkationen abgestossen worden und das

---

[*] Die Silberjodidpartikelchen sind im Stande relativ viel *p*-Äthoxychrysoidin zu adsorbieren. Gibt man etwa 6-8 Tropfen einer 0.2 %-igen alkoholischen *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung zu 100 ml einer 0.001 *M* Silbernitratlösung, so verschwindet die ganze Farbstoffmenge schon nach Zugabe von 50 Äquiv.-% KJ durch Adsorption aus der Lösung. Nach Koagulieren und Absetzen des AgJ-Adsorbats erscheint die Lösung farblos.

Literatur S. 425.

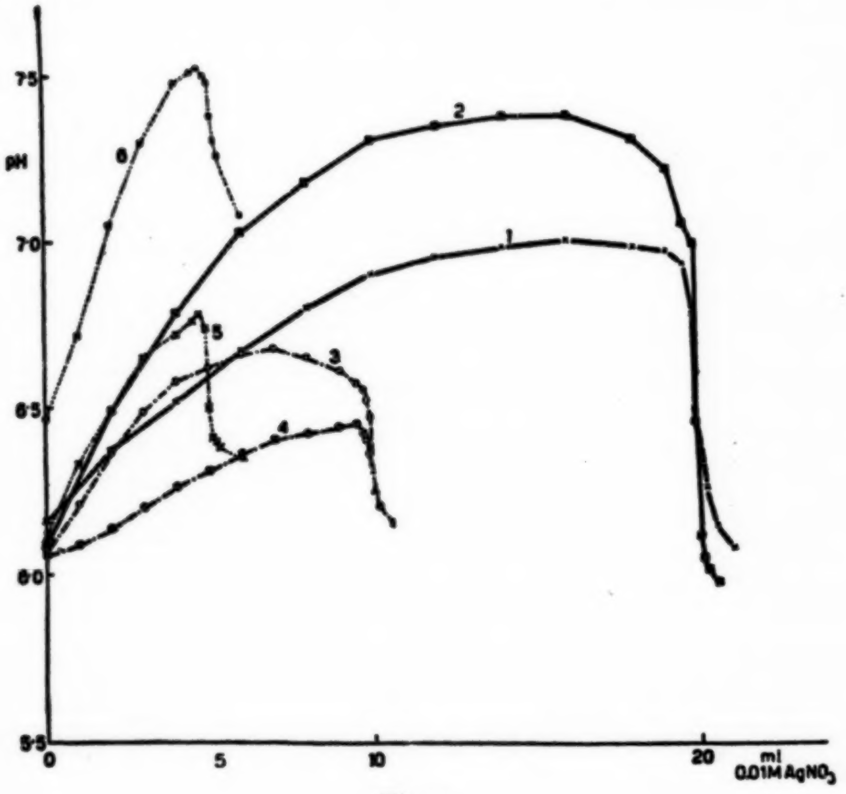


Fig. 1.

Schaulinie 1 und 2:
Titriert wurde: 19.82 ml 0.01 M KJ-Lösung mit 80 ml Wasser versetzt.
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 19.85 ml 0.01 M $AgNO_3$-Lösung.
Fehler: + 0.15 %.

Schaulinie 3 und 4:
Titriert wurde: 9.91 ml 0.01 M KJ-Lösung mit 90 ml Wasser versetzt.
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 9.94 ml 0.01 M $AgNO_3$-Lösung.
Fehler: + 0.3 %.

Schaulinie 5 und 6:
Titriert wurde: 5.00 ml 0.01 M KJ-Lösung mit 95 ml Wasser versetzt.
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 5.02 ml 0.01 M $AgNO_3$-Lösung.
Fehler: + 0.4 %.

Literatur S. 425.

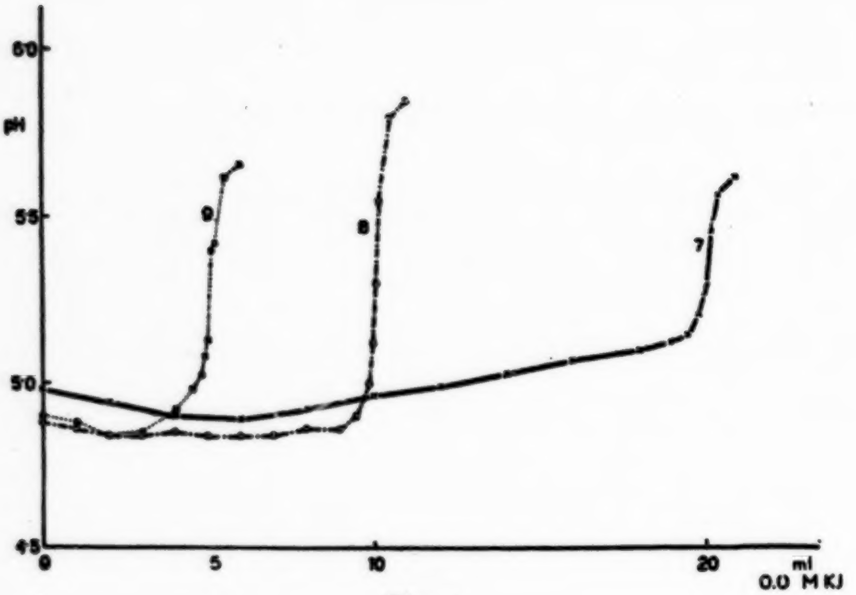


Fig. 2.

Schaulinie 7:

Titriert wurde: 20.16 ml 0.01 *M* $AgNO_3$-Lösung mit 80 ml Wasser versetzt.
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 20.17 ml 0.01 *M* KJ-Lösung.
Fehler: + 0.05 %.

Schaulinie 8:

Titriert wurde: 10.09 ml 0.01 *M* $AgNO_3$-Lösung mit 90 ml Wasser versetzt.
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 10.13 ml 0.01 *M* KJ-Lösung.
Fehler: + 0.4 %.

Schaulinie 9:

Titriert wurde: 5.06 ml 0.01 *M* $AgNO_3$-Lösung mit 95 ml Wasser versetzt
Angewandt: 12 Tropfen 0.2 %-ige alkoholische *p*-Äthoxychrysoidin Lösung.
Indikatorelektrode: Glaselektrode.
Endpunkt: bei Verwendung von 5.06 ml 0.01 *M* KJ-Lösung.
Fehler: 0.0 %.

Adsorbat erscheint gelb. Dieser Effekt ist in dem Äquivalenzpunkt sprunghaft und mit scharfer Farbänderung verbunden. Das Adsorbat wird infolge Protonenverlust gelb, die Lösung infolge Protonenzunahme saurer. Titriert man eine Silberlösung mit KJ, so verkehrt sich der ganze Vorgang.

Literatur S. 425.

Diese Protonenänderung der Lösung kann potentiometrisch verfolgt werden.

Der ganze Effekt lässt sich natürlich einwandfrei wegen der relativ kleinen pH-Änderung nur dann beobachten, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der angewandten Lösungen im Anfang möglichst in die Nähe des Neutralpunktes eingestellt wird. Ausserdem dürfen die Lösungen keine bedeutende Pufferkapazität besitzen. Beim Titrieren soll ein pneumatisches Rühren des Reaktionsgemisches womöglich vermieden werden, da nach unseren Erfahrungen ein Mehr- oder Minderverbrauch an Titrierflüssigkeit entsteht, dessen Ursache bis jetzt nicht entdeckt werden konnte. Beim mechanischen Rühren mit Motor erhielten wir genaue Werte.

Endlich soll noch bemerkt werden, dass der Ablauf der Schaukurven (Fig. 1 und 2) beim gleichen Äquivalenzpunkt verschieden ist, welcher Umstand nach unserer Meinung in der Ausbildung verschiedener spezifischen Oberflächen, infolge nicht gleichmässiger Rührung zu suchen ist.

Die mitgeteilte Methode beansprucht vorläufig natürlich nur theoretisches Interesse.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, dass verdünnte Lösungen von Ag˙ bzw. J′ mit Hilfe von Wasserstoffelektrode potentiometrisch mittels Jodid- bzw. Silberlösung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, wenn der Lösung *p*-Äthoxychrysoidin zugesetzt wird.

SUMMARY

Solution of silver and iodide resp. can be titrated potentiometrically with iodide and silver-solution resp. using hydrogenelectrode as indicatorelectrode if *p*-ethoxychrysoidine is added.

RÉSUMÉ

Dans cette communication les auteurs démontrent qu'on peut doser les solutions d'argent au moyen de solutions d'iodure et vice-versa, en utilisant la *p*-éthoxychrysoidine comme indicateur. On emploie une électrode d'hydrogène.

LITERATUR

[1] E. SCHULEK UND E. PUNGOR, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 221.

Eingegangen den 21. Oktober 1950

LA RADIOACTIVITÉ AU SERVICE DE L'ANALYSE CHIMIQUE

par

PASCALINE DAUDEL

Institut du Radium, Paris (France)

INTRODUCTION

Un domaine où la radioactivité s'est révélée un puissant instrument de travail est celui de l'analyse. En effet après la découverte de la radioactivité, on eut vite fait d'entrevoir les merveilleuses possibilités que ce phénomène pouvait offrir dans la chimie analytique en tant que méthode nouvelle, aussi bien qu'à titre de contrôle des méthodes classiques déjà en utilisation.

La propriété que possèdent certains éléments d'être radioactifs et d'autres de le devenir dans certaines conditions confère à ceux-ci des caractères tout particuliers qui peuvent être à la base de méthodes d'analyse qualitative et quantitative rapides et souvent fort élégantes. Telle par exemple celle qui consiste à irradier un mélange dont on veut identifier les composants, à en étudier ensuite les différentes périodes, ainsi que les spectres d'absorption des particules émises et à déterminer grâce à ces mesures purement physiques la nature et la masse des éléments présents.

Telle autre où l'on désirera doser quantitativement un élément connu et où il suffira d'ajouter une masse connue d'un isotope radioactif de cet élément et dont on a déterminé l'action spécifique. En mesurant la nouvelle activité spécifique due au mélange, on pourra déterminer la masse initialement présente de l'élément stable.

On pourra également étudier le pouvoir absorbant de neutrons de l'élément à doser et par comparaison avec les pouvoirs absorbants de masse connue de ce même élément en effectuer le dosage.

Nous n'insisterons pas plus sur ces méthodes maintenant puisque le but même de cet exposé est de les étudier en détail. Nous voudrions cependant avant d'aborder cette partie, signaler quelques uns des avantages de ces nouvelles méthodes.

Tout d'abord, bien souvent pour effectuer le dosage, une simple irradiation de l'échantillon suffit suivie de mesures physiques, par conséquent nous voyons ici l'immense avantage de ne pas détériorer l'échantillon à doser. D'autre part

Bibliographie p. 443/444.

à l'aide de ces procédés on peut arriver à doser de très faibles traces d'un élément en présence de grandes quantités d'un autre élément (problème parfois difficile en analyse ordinaire; il suffira que l'élément à doser possède une section efficace suffisamment grande et que l'on dispose d'appareil d'irradiation assez puissant afin qu'on puisse faire apparaître sur cet élément une activité convenable pour le dosage.

Enfin il arrive que dans la nature on rencontre des mélanges d'éléments très voisins du point de vue chimique, ce qui rend leur dosage long et laborieux, mais ces mêmes éléments si chimiquement semblables peuvent se montrer fort différents quant à leurs propriétés nucléaires et par conséquent ces nouvelles caractéristiques rendront leur dosage plus rapide et plus aisé.

Nous allons passer maintenant en revue en les illustrant par des exemples les principales méthodes que la radioactivité a permis d'introduire en analyse qualitative et quantitative.

MÉTHODE GÉNÉRALE DE DOSAGE

I. *Cas où l'élément à doser est déjà radioactif*

Il est bien évident que le cas le plus simple de dosage par radioactivité est celui où l'élément à doser se présente de lui-même dans la forme d'un radioélément suffisamment radioactif. De la mesure de l'intensité de son rayonnement on pourra déduire sa masse. On aura toujours soin de vérifier la nature du spectre d'absorption.

Etudions comme exemple le dosage du potassium[1]. L'isotope radioactif naturel est le ^{40}K qui représente 12 millièmes du potassium ordinaire et dont la période est $1.4 \cdot 10^9$ années.

La méthode est fort simple, il suffit de faire passer en solution le sel de potassium et de mesurer l'activité à l'aide d'un compteur à liquide.

Si on opère toujours dans les mêmes conditions, il suffira de se référer à une courbe étalon pour déterminer la masse de K présente.

Les résultats (Tableau I) montrent bien d'une part la proportionnalité des activités aux masses présentes et d'autre part, l'indépendance des résultats vis-à-vis de l'anion accompagnant le K, ou la présence d'autres sels dans la liqueur.

Dans certains cas l'emploi d'un compteur de GEIGER MULLER n'est pas indispensable et la plaque photographique peut donner d'intéressants résultats[2,3,4]. Cette méthode a été utilisée pour préciser la position des centres actifs d'un granit des Vosges. Le dit granit renfermait des biotites riches en halos pléochroiques et en zircons. Une feuille mince de ce granit est appliquée dans l'obscurité contre une plaque Ilford pendant environ trois semaines, après ce temps on éclaire pendant un temps très court la moitié de la préparation.

Bibliographie p. 443/444.

TABLEAU I

Sels de K	Sels additionnés		Activité	Normalité du potassium	
	espèce	normalité		connue	calculée
KCl			14.3	1	0.98
KCl			29.1	2	1.98
KCl			44.0	3	3
KCl			58.4	4	3.96
KCl	NaCl	3	14.8	1	1.01
KCl	NaCl	1	43.5	3	2.97
$[Fe(CN)_6]K_3$			14.1	1	0.96
$[Fe(CN)_6]K_3$			44.1	3	3.01
CO_3K_2			12.1	1	0.87
CO_3K_2			44.3	3	3.03
KCl	NaCl $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ $CaCl_2$ NH_4Cl	0.68 0.008 0.18 0.38	17	1.07	1.16

Pendant la première phase de l'opération (pose dans l'obscurité) les particules α inscrivent leur trajectoires dans la plaque. Pendant le court instant d'éclairage les biotites moins transparentes que les autres éléments de la roche donnent en négatif des stries blanches et sombres où l'on voit apparaître les zircons en noir et les halos en blanc après dévoloppement. L'observation de la plaque a permis de confirmer que les zircons étaient les centres les plus actifs alors que les halos sont pratiquements inactifs ainsi que le felspath et le quartz. La mesure des parcourts des trajectoires α a montré que les radioéléments émetteurs appartenaient presque tous à la famille de l'uranium.

II. *Méthode par activation directe*

Cette méthode est très utilisée dans le cas où l'élément à doser n'est pas ou est insuffisamment radioactif mais peut le devenir sous l'influence d'un bombardement approprié.

Elle se présente sous différentes formes:

1. *Activation directe de l'échantillon sur lequel on désire effectuer un dosage, et mesure immédiate de l'activité obtenue*

a) Utilisation des périodes des radioéléments formés dans un alliage. Exemple du dosage du manganèse dans un alliage d'aluminium[5].

Une feuille d'aluminium très propre est soumise à un bombardement de neutrons pendant 5 min. Dès la fin de l'irradiation, la décroissance de l'activité qu'elle

Bibliographie p. 443/444.

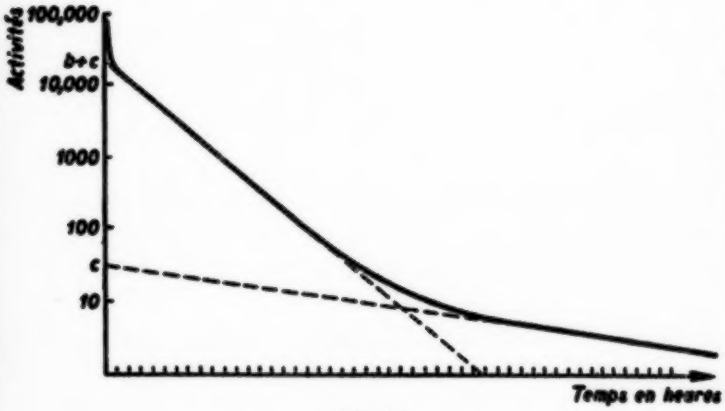


Fig. 1

porte est étudiée à l'aide du compteur de **Geiger-Müller**. Et l'on construit sur un papier semi logarithmique par exemple la variation de l'activité en fonction du temps. Cette courbe se présente sous la forme de trois tronçons de droites reliés entre eux, mettant en évidence l'existence de trois périodes radioactives différentes (Fig 1).

Une étude détaillée du graphique montre que le premier tronçon correspond à la décroissance de l'aluminium (T = 2.3 min), le deuxième au manganèse (T = 2h.59), et le troisième à un peu de sodium (T = 14h.8) également présent dans l'alliage considéré.

Si on appelle *b* l'activité initiale du manganèse et *c* l'activité initiale du sodium, on voit que les deux derniers tronçons extrapolés vers l'origine des temps coupent respectivement l'axe des ordonnées aux points log $(b + c)$ et log *c*. La connaissance de ces points permet donc la détermination immédiate de *b*.

Le pourcentage de manganèse présent dans l'échantillon d'alliage sera alors donné par l'expression

$$\% \,\mathrm{Mn} = 100 \cdot \frac{(b/Y) \cdot M}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot p \cdot nv\sigma_{ac} \quad (1-e^{-\lambda t})}$$

où *b* représente l'activité mesurée expérimentalement,

Y le facteur d'efficacité de l'installation de comptage, *M* la masse atomique de l'élément à doser

p le poids en gramme d'alliage

σ_{ac} la section efficace de la réaction nucléaire qui engendre le radiomanganèse

n la densité des neutrons incidents par ml

v la vitesse de ceux-ci ou encore la longueur parcourue par seconde.

On a pu mettre en évidence la présence de 1 % de Mn dans l'échantillon d'alliage d'aluminium considéré.

On peut rattacher à cette méthode d'activation directe le cas où la matière étudiée est préparée à partir de radioéléments artificiels.

Un exemple de ce type se rencontre dans la détermination des formules des corps par radiomicrodosage (1 γ de substance pouvant suffire pour la détermination).

Nous décrirons ici la méthode pour un composé dont la formule était déjà

Bibliographie p 443/444.

connue mais il est évident qu'elle s'appliquerait sans modification au cas où la formule serait inconnue.

Il s'agissait en effet du bromure de manganèse et par conséquent l'objet de l'étude était plutôt le contrôle de la méthode que la véritable détermination de la formule.

Les essais ont été effectués de la façon suivante. Le bromure de manganèse est préparé à partir de radiobrome et de radiomanganèse possédant l'un et l'autre une grande activité spécifique (ils proviennent d'effets SZILARD).

Les opérations à effectuer sont les suivantes[6]:

a. On traite une certaine quantité d'acide bromhydrique radioactif par de la soude inactive. On obtient, par évaporation, du bromure de sodium de composition supposée connue. On en pèse soigneusement 1/10 de milligramme à la microbalance (étalon *A*).

b. On traite une certaine quantité d'hydrate manganeux radio-actif par de l'acide chlorhydrique inactif. On obtient, par évaporation, du chlorure de manganèse de composition supposée connue. On en pèse soigneusement 1/10 de milligramme à la microbalance (étalon *B*).

c. On traite une petite quantité d'hydrate manganeux radioactif par de l'acide bromhydrique radioactif, par évaporation on obtient du bromure de manganèse de composition supposée inconnue. On en pèse approximativement une quantité de l'ordre de quelques γ (produit *C*).

Le dosage du brome et du manganèse contenus dans le corps *C* s'effectue en étudiant le rayonnement qu'il émet et en le comparant à ceux que produisent *A* et *B*. Les courbes de décroissance du radiobrome et du radiomanganèse sont très différentes; on utilise cette différence pour faire les mesures selon un procédé analogue à celui que nous venons de décrire dans le cas du dosage du manganèse dans l'aluminium.

β) Utilisation des énergies des particules émises par le mélange. Dosage du potassium et du sodium[5].

Lorsque l'on soumet un mélange de carbonate de sodium et de potassium à un bombardement de deutons il se forme les isotopes.

^{24}Na de période 14h.8
et ^{42}K „ „ 12h.4

Le dosage de ces éléments dans le mélange ne peut s'effectuer à l'aide d'une étude de leur période car celles-ci trop voisines ne permettent pas une différenciation aisée comme dans le cas de l'Al et du Mn que nous venons d'étudier.

Par contre, l'énergie moyenne des particules β de ces deux isotopes actifs est fort différente en effet pour le ^{24}Na elle est de 1.39 mev et pour le ^{42}K de 3.58 mev, ce qui va permettre comme nous allons voir de déterminer les masses de sodium et potassium présentes.

Bibliographie p. 443/444.

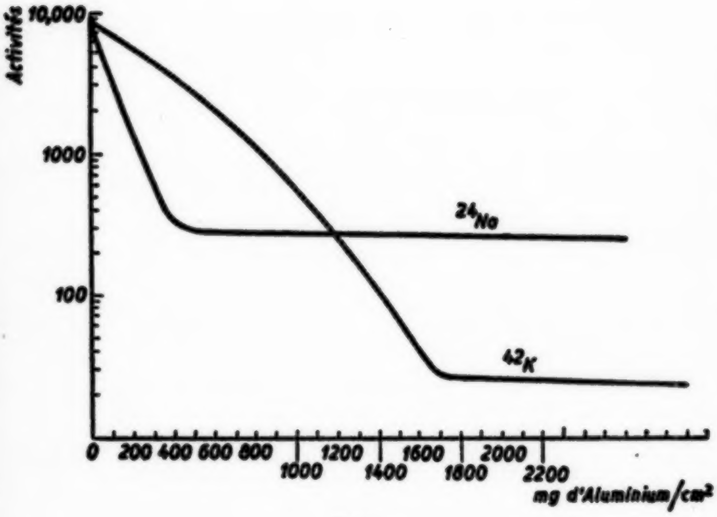


Fig. 2

Deux courbes d'absorption par l'aluminium des particules émises par le ^{24}Na et le ^{42}K sont tout d'abord construites. Les graphiques (Fig. 2) montrent que dans chaque cas la courbe d'absorption présente deux parties bien distinctes: une zone de rapide décroissance et un palier. Ceci est dû à ce que le rayonnement de chacun de ces isotopes comporte à la fois des particules β et des photons γ. La première partie de la courbe accuse l'absorption aisée des électrons tandis que la seconde souligne la présence de photons assez pénétrants dont par conséquent l'intensité ne varie que faiblement avec l'épaisseur d'aluminium traversée. On peut voir qu'une densité superficielle d'environ 700 mg d'Al/cm² arrête pratiquement tous les β du sodium mais laisse passer une grande partie de l'activité due aux γ émis par cet isotope. De manière analogue on voit que dans le cas du potassium il est nécessaire d'utiliser cette fois un écran d'Al d'environ 1700 mg/cm² de densité superficielle pour arrêter les β et qu'encore une certaine activité γ passe à travers cet écran.

Remarquons également que ce même écran de 1700 mg de densité superficielle n'arrête toujours pas sensiblement les γ du sodium.

Des échantillons de 100 mg de mélange en concentration variable de carbonate de sodium et carbonate de potassium sont irradiés 5 minutes à la pile.

Chacun de ces échantillons est dissous dans de l'eau distillée de façon à obtenir des volumes de 5 ml de solution sur laquelle des prélèvements de 100 à 500 γ sont effecutés.

Ces derniers sont évaporés sur verre de montre. Soient A_{700} et A_{1700} les activités mesurées d'un de ces échantillons à travers des écrans d'aluminium de densité superficielle respectivement égale à 700 et 1700 mg/cm².

Nous avons alors les relations

(1) $A_{700} = K\beta + K\gamma + Na\gamma$

(2) $A_{1700} = K\gamma + Na\gamma$

$K\beta$ et $K\gamma$ étant les activités dues à la partie β et à la partie γ de l'activité portée par le potassium. De même $Na\gamma$ est l'activité γ portée par le sodium.

D'autre part, appelons $X\gamma$ et $Y\gamma$ l'activité γ portée respectivement par 1 g

Bibliographie p. 443/444.

de sodium et 1 g de potassium. Si n est le % de sodium présent dans le mélange et k la masse de mélange soumis à la mesure

$$Na\gamma = \frac{nX\gamma}{k}$$

d'où
$$\frac{Na\gamma}{K\gamma} = \frac{nX\gamma}{(100-n)Y\gamma}$$

$$\text{et } n = \frac{100\,\dfrac{Y\gamma}{X\gamma}\left(\dfrac{Na\gamma}{K\gamma}\right)}{1 + \dfrac{Y\gamma}{X\gamma}\left(\dfrac{Na\gamma}{K\gamma}\right)}$$

Dans cette expression seul le rapport $\frac{Na\gamma}{K\gamma}$ nous est encore inconnu. On peut le calculer d'après (1) et (2)

$$\frac{Na\gamma}{K\gamma} = \frac{A_{1700}}{\dfrac{K\gamma}{K\beta}\,(A_{700} - A_{1700})} - 1$$

$\frac{K\gamma}{K\beta}$ rapport de l'activité due à la fraction γ à l'activité due à la fraction β du rayonnement émis par le potassium sera évalué sur la courbe d'absorption du potassium pur. Il suffit d'extrapoler la partie linéaire de cette courbe pour connaître au point 700 mg de densité superficielle les valeurs numériques de $K\beta$ et $K\gamma$. Cette valeur est en fait égale à 0.0277, et le % de sodium du mélange sera alors donné par la relation

$$\%\ \text{Na} = \frac{3.75\cdot 10^{-2}\left(\dfrac{Na\gamma}{K\gamma}\right)}{1 + 3.75\cdot 10^{-2}\left(\dfrac{Na\gamma}{K\gamma}\right)} \cdot 100$$

Dans le tableau ci-dessous on compare les résultats ainsi obtenus sur 5 échantillons avec les valeurs déterminées par des dosages gravimétriques.

TABLEAU II

% Na par gravimétrie	% Na par analyse par radioactivité
19.4	21
33.3	35.4
58.3	58.2
83.3	81.5
97.2	94.2

On voit que l'accord entre les différentes valeurs est assez bon. Le grand intérêt de ce procédé est sa simplicité et sa rapidité, puisqu'une fois les courbes d'absorption du Na et du K établies il suffit d'efféctuer deux mesures sur chaque échantillon alors que l'on sait bien que le dosage gravimétrique d'un alcalin en présence d'un autre alcalin est toujours chose pénible et laborieuse.

2. *Activation directe de l'échantillon mais séparation chimique des éléments à doser avant leur mesure radioactive*

Quelquefois il se trouve que les éléments que l'on désire doser donnent lieu par irradiation à des isotopes actifs possédant des périodes voisines et dont les énergies des rayonnements émis sont également semblables. Tels par exemple le gallium et le palladium.

En effet, on sait que sous l'influence des neutrons le gallium et le palladium donnent lieu à la formation des radiosotopes suivants:

$$
\begin{aligned}
{}^{69}\mathrm{Ga} &+ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{70}\mathrm{Ga} \\
{}^{71}\mathrm{Ga} &+ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{72}\mathrm{Ga} \\
{}^{107}\mathrm{Pd} &+ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{108}\mathrm{Pd} \\
{}^{109}\mathrm{Pd} &+ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{110}\mathrm{Pd}
\end{aligned}
$$

dont les périodes de désintégration ainsi que l'énergie moyenne des rayons émis sont:

	T	Energie particules émises
^{70}Ga	20 min	
^{72}Ga	14h.1	1.17 mev.
^{108}Pd	13 h	1.03 mev.
^{110}Pd	26 m	

Mais ces deux éléments sont fort différents quant à leur propriétés chimiques, on pourra donc les séparer chimiquement avant d'effectuer leur dosage par radioactivité. On pourrait alors se demander quel intérêt cette méthode peut présenter, s'il est nécessaire de pratiquer une séparation chimique avant d'entreprendre le dosage proprement dit. Il existe des cas où l'on désire doser de très faibles traces d'éléments (quelques parties pour 1 million), et où des analyses chimiques et même spectroscopiques tout en donnant des résultats intéressants peuvent conduire à des valeurs entachées de très grosses erreurs. Nous donnerons à titre d'exemple *la détermination du gallium et du palladium dans les météores de fer*[7]. On sait en effet que les études analytiques faites sur les météores donnent de précieux renseignements sur la structure des planètes, mais en dehors de l'oxygène, du silicium, du magnésium, du fer, du nickel et du calcium tous les autres éléments s'y trouvent ene xtrêmement faible trace et leur détermination est un problème délicat.

Bibliographie p. 443/444.

a) *Dosage du gallium.* Des échantillons de 0.3 à 0.5 g sont prélevés sur le météore et lavés avec de l'acide chlorhydrique 6 *N*, de l'eau distillée et de l'alcool, afin d'éliminer les impuretés superficielles.

Ces prélèvements sont ensuite placés chacun dans un petit récipient en matière plastique et irradié dans une pile atomique pendant une trentaine de minutes, cependant que des échantillons de 8-hydroxyquinoléate de gallium sont irradiés simultanément dans les mêmes *conditions*. Nous avons vu que sous l'influence des neutrons le gallium donne lieu à la formation de deux isotopes l'un de période 20min et l'autre de période 14h.1. On laissera donc décroître l'activité de l'échantillon suffisamment de temps pour qu'il ne reste pratiquement plus de l'isotope de période courte.

Au bout de ce temps on sépare chimiquement le gallium de la façon suivante:

L'échantillon est attaqué par de l'acide chlorhydrique concentré et on ajoute à la solution 4 à 5 mg de gallium trivalent inactif qui vont servir d'entraîneur pour les quelques traces de cet élément initialement présent.

Quelques particules solides restent dans la solution, elles sont éliminées par décantation et l'on s'arrange en sorte que la normalité de la solution en acide chlorhydrique soit comprise entre 5.5 et 6.5. Le gallium est extrait d'abord par une solution d'éther saturée d'acide chlorhydrique, puis de cette dernière solution par l'eau distillée. On répète d'ailleurs ce procédé deux fois.

En traitant la solution aqueuse par de la soude 1 à 2 fois moléculaire, le fer trivalent précipite et entraîne avec lui les impuretés radioactives qui pourraient encore rester. L'hydroxyde de fer est éliminé par centrifugation.

La solution restante est portée à p_H 1, chauffée à 60°, et le gallium en est précipité à l'état de 8-hydroxyquinoléate par addition de 5 ml d'une solution à 1 % de 8-hydroxyquinoléine dans l'acide acétique en présence d'acétate d'ammonium. Le précipité de gallium est filtré, lavé à l'eau et à l'éther, chauffé à 110° pendant 15 min, enfin après pesé, son activité est déterminée ainsi que sa période vérifiée (afin d'être sûr de n'avoir entraîné aucune activité parasite).

On prépare d'autre part un étalon de masse connue de gallium à partir du 8-hydroxyquinoléate de gallium irradié. Pour ce faire on dissolvera 10 mg de 8-hydroxyquinoléate de gallium irradié dans de l'acide chlorhydrique concentré et on étendra jusqu'à obtention de 50 ml de solution. En reprenant 0.5 ml de cette solution avec quelques mg d'entraîneur inactif de gallium, on reprécipitera le 8-hydroxyquinoléate étalon qui devrait présenter à peu près la même masse et la même activité que l'échantillon servant au dosage.

De la comparaison des activités portées par l'étalon et l'échantillon, on déduira la quantité de gallium initialement présente dans le météore. On voit qu'ici on remplace le calcul par des mesures comparatives et l'on sent bien que la précision des mesures dépend grandement de l'analogie de l'irradiation de l'échantillon à doser et de l'étalon ainsi que des conditions de mesure qui devront être aussi semblables que possible. Le graphique (Fig. 3) compare la décroissance des activités portées par l'échantillon provenant du météore et celui provenant du gallium pur irradié et montre la qualité de la séparation chimique. D'autre part, le Tableau III donne quelques déterminations de gallium faites sur des météores de différentes provenances, chaque valeur est la moyenne de plusieurs dosages.

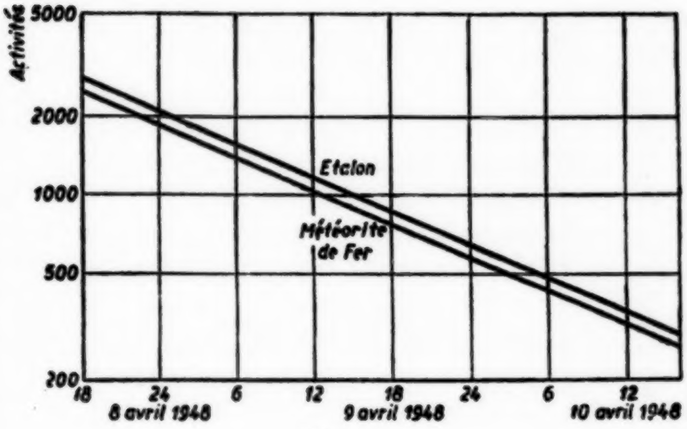


Fig. 3

TABLEAU III

Cannion Diablo	77.4 + ppm
Odessa	68.3 ,,
Henbury	16.8 ,,
Xiquipilco	55.2 ,,

ppm signifie partie pour million

β) Le *dosage du palladium* se fait de manière tout à fait identique mais en précipitant cette fois par la diméthylglyoxime.

Voici quelques valeurs montrant qu'il s'agit d'un élément encore plus rare.

Henbury	2.02 ppm
Xiquipilco	4.72 ,,
Carleton	6.52 ,,

III. *Méthode de dosage par activation directe*

Utilisation des phénomènes d'échange. Nous avons vu au cours de la description des méthodes précédentes que l'on aboutissait toujours à la mesure de l'activité de l'élément à doser soit dans le mélange lui-même soit encore après l'avoir séparé chimiquement des autres constituants du mélange. Nous voulons maintenant, exposer un procédé qui tout en ne faisant pas appel à la mesure directe de l'activité sur le mélange permet cependant d'éviter la séparation chimique de l'élément à doser, opération quelquefois délicate étant donné son caractère généralement microchimique.

Soit donc à doser un certain élément *A* rendu actif dans un mélange, on met au contact du mélange une substance *A'* susceptible de donner lieu à une réaction

Bibliographie p. 443/444.

d'échange avec *A*. L'activité portée par *A* va donc se retrouver sur *A'*, et si l'on a soin de choisir *A'* en sorte que la séparation de ce corps du mélange initial s'effectue aisément, on voit combien le problème est simplifié. Il est évident que l'on a intérêt à utiliser une assez grande masse de *A'* vis-à-vis de *A* ce qui d'une part déplacera l'équilibre de la réaction d'échange en sa faveur et d'autre part rendra plus facile son isolement ultérieur.

Nous préciserons la méthode dans le cas du dosage des chlorures, bromures, iodures[8] dans un mélange.

On sait que ce dosage lorsqu'il s'agit de microquantité est fort délicat.

Le mélange des halogénures ainsi que des échantillons purs de chlorures, bromures, iodures, sont irradiés par les neutrons.

Après irradiation le mélange est dissout dans 200 ml d'eau distillée en deux parties égales. A l'une des fractions est ajouté un entraîneur de bromure inactif afin d'obtenir un précipité filtrable par action de sel d'argent. Le précipité d'halogénure d'argent ainsi obtenu sera porteur de la somme des activités dues au chlore, au brome et à l'iode. Par étude de la décroissance de l'activité on pourra isoler la part due au brome dont la période longue se distingue aisément de celle du chlore et de l'iode (ce problème est analogue à celui traité dans le paragraphe No. 1α), et par comparaison avec l'activité de l'étalon de bromure amené également sous la forme de bromure d'argent on pourra déterminer la masse de bromure présente initialement dans le mélange.

Par contre l'iode et le chlore ayant sensiblement la même période, on devra déterminer leur concentration par d'autres opérations.

Dans la seconde fraction de la solution initiale, sera introduit un mélange équimoléculaire d'iode et d'iodure.

L'iode ainsi introduit va échanger avec l'iodure actif du mélange selon la réaction

$$I_2 + I^{*-} \rightleftharpoons I_2^{*} + I^-$$

Afin d'entraîner la quasi totalité de l'activité portée par l'iodure initiale nous avons intérêt à utiliser comme échangeur une assez grande quantité d'iode vis-à-vis de l'iodure actif, mais alors une petite difficulté d'ordre chimique s'élève, l'iode n'est pas soluble en phase aqueuse d'où la nécessité d'utiliser un mélange équimoléculaire d'iode et d'iodure qui va permettre de solubiliser l'iode. Il faudra simplement se souvenir qu'en opérant de cette manière, l'activité échangée se partage également entre l'iode et l'iodure du mélange ajouté. L'iode est ensuite extrait par du tétrachlorure de carbone précipité à l'état d'iodure d'argent. De la comparaison de son activité avec celle d'un étalon on détermine la masse d'iodure initialement présente.

Par différence on attiendra celle du chlorure. Le tableau ci-dessous compare les résultats obtenus par cette voie aux masses qui existaient réellement dans un mélange.

Bibliographie p. 443/444.

TABLEAU IV

	Composition réelle en mg	Composition calculée en mg	erreur
ClK	32	33	5 %
BrNa	2	2.3	10 %
I_2Ba	6	5.5	10 %

IV. *Méthode par transparence aux neutrons*[9]

Cette méthode consiste à placer dans un flux de neutrons l'échantillon à doser qui est supposé contenir des éléments absorbeurs de neutrons. La diminution de l'intensité du flux dépend de la quantité présente des éléments considérés.

Pour évaluer cette absorption, il faut mesurer l'intensité d'un flux de neutrons directement et également lorsqu'on interpose sur son passage l'échantillon à doser. Ces mesures peuvent se faire soit directement en utilisant un compteur à neutrons au fluorure de bore, soit à l'aide d'un détecteur tel que l'indium, l'or, l'argent, l'oxyde de dysprosium qui placé dans le flux neutronique acquiert une activité proportionnelle à celui-ci. On a pu de cette manière déterminer la quantité de bore contenue dans du carbure de bore[10]. Le générateur de neutrons est une source de radium béryllium; le carbure de bore (3 ou 4 grammes) est finement pulvérisé ou dissous et placé dans l'appareil de la Fig. 4 et l'on se sert pour évaluer le coefficient d'absorption d'un compteur à neutrons.

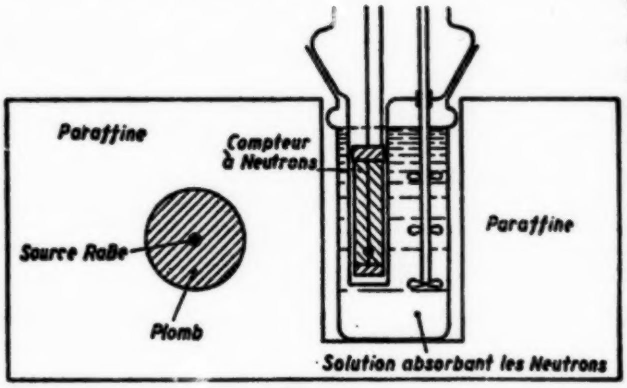


Fig. 4

On s'arrange de façon à obtenir une absorption d'environ 2/3 vis-à-vis de l'intensité mesurée à travers le même volume d'eau.

On remplace maintenant le carbure de bore par du bore pur et on détermine la quantité de bore qu'il faut placer dans l'appareil pour obtenir la même absorption. Si on néglige l'absorption du carbone supposée très faible cette quantité de bore représente exactement la masse de cet élément contenu dans l'échantillon initial de carbure de bore.

Cet exemple montre que la méthode par transparence aux neutrons s'applique surtout dans le cas où l'on désire doser un corps très apte à capter les neutrons en présence d'autres éléments très peu neutrophiles.

Bibliographie p. 443/444.

V. *Dosage par utilisation d'un réactif radioactif*

Il est des cas où, pour effectuer le dosage d'un élément, d'un mélange, on ne peut faire usage de l'activité que celui-ci peut acquérir par un bombardement approprié, soit parce que le corps considéré ne peut donner lieu qu'à des réactions nucléaires douées de petites sections efficaces et qu'en conséquence, l'activité qu'il acquiert est très faible, soit parce que la période de décroissance de l'isotope actif formé est tellement petite que l'on n'a pas le temps d'effectuer les quelques mesures ou opérations chimiques nécessaires au dosage.

On pourra alors avoir recours à un procédé utilisant un réactif radioactif que l'on fera agir chimiquement sur l'élément à doser, par comparaison de l'activité fixée à ce dernier avec un étalon on pourra déterminer la masse de l'élément.

a) C'est ainsi par exemple[11] que Süe a réalisé des microdosages de magnésium. Le magnésium est traité par du radiophosphate acide de sodium PO_4Na_2H. Le précipité ainsi obtenu est entraîné par du phosphate ammoniacomagnésien inactif. (L'emploi de ce réactif est permis, car on sait qu'à froid il n'existe pas de réaction d'échange entre le phosphate ammoniacomagnésien et le phosphate de sodium).

Par comparaison de l'activité sur le précipité obtenu et le réactif initial, on peut déduire la masse de magnésium dosé.

Les dosages de 1 mg de magnésium s'effectuent ainsi avec une très bonne précision, ceux de 5 à 580 γ avec une précision de 15 % par défaut à cause de la précipitation du phosphate ammoniacomagnésien qui est incomplète.

b) Un autre exemple intéressant de ce procédé est la détermination de la composition d'un mélange d'aminoacides. On sait en effet que ces substances réagissent avec le chlorure d'iodophénylsulfonyle. Il suffira que ce réactif renferme de l'iode radioactif. Après réaction du réactif actif avec le mélange, une séparation chromatographique sur papier sera effectuée et la mesure de l'activité portée par les différentes régions du papier permettra de calculer la composition du mélange.

Cette méthode peut dans quelques cas être modifiée légèrement de la manière suivante:

Le réactif ajouté à l'élément à doser n'est rendu actif que dans son état chimique final.

C'est ainsi par exemple que l'on est arrivé à doser des masses de thallium de l'ordre de 5 γ sous forme d'iodure thalleux avec une précision pouvant atteindre jusqu'à 4 %[12]. Le thallium, après avoir été séparé des autres métaux s'il y a lieu, est précipité à l'état d'iodure thalleux en solution hydroalcoolique (pour faciliter la précipitation) et sulfitique pour maintenir un milieu réducteur, il est recueilli par centrifugation sur un petit disque de plexiglas et activé par exposition pendant une heure environ, au flux de neutrons produits par un cyclotron ainsi qu'un étalon de même matière mais de masse connue.

Bibliographie p. 443/444.

De la mesure des activités de l'iode de ces 2 échantillons, on déduira la masse de thallium initialement étudiée.

VI. *Méthode par dilution*

Nous voudrions, pour terminer l'exposé de ces différentes méthodes de dosage, parler du procédé par dilution.

Cette méthode est généralement utilisée dans les cas où il est difficile d'obtenir des précipitations complètes. Le principe en est très simple. Soit A, l'élément que l'on désire doser dans une solution, on ajoute une certaine quantité connue d'un isotope radioactif A^* de cet élément dont l'activité spécifique a été préalablement déterminée, nous l'appelerons a.

Le mélange $(A + A^*)$ a une activité spécifique b inférieure à a et donnée par la formule

$$b = \frac{ap^*}{p+p^*}$$

Où p^* représente la masse de A^* ajoutée et p la masse de A présente dans la solution.

Puisque l'on connait a et p^* la mesure de b permet le calcul de p. Cette mesure est facile à faire, il suffit de précipiter une petite partie du mélange $(A + A^*)$ et de mesurer l'activité portée par une masse connue de ce mélange, par conséquent il n'est nullement nécessaire d'obtenir une précipitation totale de A.

On a utilisé cette méthode pour doser le potassium en présence de lithium et de sodium[13].

A la solution considérée on ajoute du radiopotassium préparé artificiellement qui devient négligeable.

TABLEAU V

p^*	activité portée par p^* en (coups minute)	Poids de ClO_4 (K^*+K) recueilli	Masse m de $K+K^*$ correspondant	activité portée par m	p trouvé	p exact	erreur en ‰
1000	1.613.000	37.5	10.5	8.500	1005	1000	5
		73.2	20.6	16.600	1006		6
		62.1	17.5	14.100	999		1
		44.8	12.6	10.100	1014		14
100	161.000	60.8	17.1	13.500	105	100	50
		108.2	30.5	24.500	100.5		5
10	910	13.62	3.8	113.5	11.00	10	100
		43.17	12.2	39.8	7.90		210

On précipite le mélange à l'aide du perchlorate de sodium, puis l'on mesure l'activité spécifique du précipité ainsi obtenu et l'on applique la formule précédente.

Le Tableau V donne une idée de la valeur de la méthode.

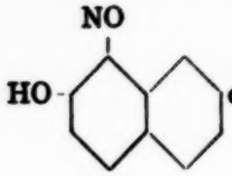
Remarquons que si la méthode ne nécessite pas que l'on obtienne une précipitation totale, elle exige par contre que le précipité formé soit très pur.

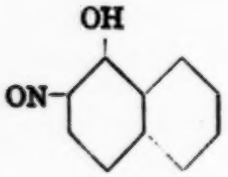
CONTRÔLE DES MÉTHODES ANALYTIQUES PAR RADIOACTIVITÉ

Il nous reste à signaler par quelques exemples comment on peut utiliser la radioactivité pour contrôler la précision des méthodes analytiques chimiques usuelles. Bien des dosages d'éléments sont basés sur l'insolubilité, d'un dérivé de celui-ci à un pH donné.

Il n'est pas toujours commode de vérifier dans quelle mesure la précipitation est complète à l'aide des procédés chimiques ordinaires mais la radioactivité a pu apporter une aide importante à la résolution de ce problème.

On s'est longtemps demandé par exemple si la meilleure précipitation du cobalt s'effectuait par l'α-nitroso β-naphtol ou par le β-nitroso α-naphtol





Pour éclairer cette question il suffit de constituer deux liqueurs identiques renfermant exactement la même quantité de cobalt radioactif et dans les conditions usuelles de dosages du cobalt, c'est-à-dire en milieu chlorhydrique à 70° C ajouter dans l'une des liqueurs un excès du réactif $\alpha\beta$ et dans l'autre un excès de réactif $\beta\alpha$.

On filtre les deux précipités obtenus et dans les eaux mères on ajoute du cobalt inactif, une deuxième précipitation s'opère. Les précipités sont filtrés, calcinés et on mesure leurs activités.

Soit x la quantité de cobalt qui restait en solution après la première précipitation et p la quantité ajoutée après la première précipitation. Le second précipité obtenu aura une masse sensiblement égale à p et contiendra une quantité de cobalt p' en provenance du cobalt inactif et une quantité m en provenance du cobalt actif.

Bibliographie p. 443/444.

On écrira que les conditions de précipitation du cobalt actif sont les mêmes que celle du cobalt inactif à l'aide de la proportion:

$$\frac{x}{m} = \frac{p}{p'} = \frac{p}{p-m}$$

$$x = \frac{pm}{p-m}$$

La valeur de x dans le cas de la précipitation par le β-nitroso α-naphtol est 0.17 mg/l et dans le cas de la précipitation par le α-nitroso β-naphtol 1.5 mg/l.

Ceci montre donc que la précipitation par le β-nitroso α-naphtol est meilleure et que c'est ce réactif qu'il faudra employer dans les dosages gravimétriques.

Un autre exemple nous est fourni par l'étude faite par **FERLA**[14] sur la méthode de dosage du phosphore de **WOY** par précipitation du phosphomolybdate d'ammonium. Il importe en effet, pour que le dosage du phosphore soit correct, que la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium soit complète. L'un des facteurs dont dépend la précipitation est le pH du milieu. **FERLA** utilisant du phosphore radioactif a étudié la solubilité du phosphomolybdate en fonction de l'acidité du milieu réactionnel.

Le phosphomolybdate d'ammonium est précipité par la méthode prescrite par **WOY**. C'est-à-dire qu'à la solution renfermant le phosphore actif est ajoutée du nitrate d'ammonium à 34 %, de l'acide nitrique à 25 % et du molybdate d'ammonium à 3 %. Le précipité ainsi obtenu est lavé et on détermine son activité spécifique, puis toujours selon les indications de **WOY**, on le redissout à 80° C dans 10 ml d'ammoniaque à 8 %, et on ajoute 20 ml de nitrate d'ammonium à 34 %, 30 ml d'eau, 1 ml de molybdate d'ammonium à 3 % et 20 ml d'acide nitrique dont la concentration varie de 1 à 4 %.

En fait les opérations au lieu d'être menées sur 81 ml de liqueur ont été réalisées sur 600 ml de solution afin d'accentuer les phénomènes de solubilité.

La filtration du précipité dure environ 6 h. Dans le filtrat on ajoute alors 1 mg de phosphore inactif comme entraîneur, et étudie l'activité du précipité qui se forme à nouveau.

Le Tableau VI montre que jusqu'à une concentration de 1.75 % d'acide nitrique il ne reste pratiquement pas d'activité en solution. Par contre, dans les solutions plus acides on voit qu'il reste en solution de plus en plus d'activité (le précipité dans ce cas là est récupéré en abaissant le pH par addition d'ammoniaque).

WOY conseillait d'effectuer la deuxième précipitation avec une acidité de 3.6 % d'acide nitrique, on voit sur la courbe (Fig. 5) traduisant les résultats numériques du Tableau VI que dans ces conditions il reste en solution 4.5 mg/l de phosphore. Cette étude permet donc de préciser de meilleures conditions

Bibliographie p. 443/444.

TABLEAU VI

NO_3H g %	Activité de *P* resté en solution	mg de *P* resté en solution	Solubilité du phosphomolybdate d'ammonium en mg/l
1	0	0	0
1.5	0	0	0
1.75	2	0.005	0.008
2	28	0.072	0.120
2.5	229	0.626	1.035
3	519	1.420	2.367
* 4	508	3.750	6.395

* Cette expérience est menée avec un phosphomolydbate d'activité spécifique différente des autres essais.

pour effectuer le dosage du phosphore. Enfin, signalons qu'une étude à l'aide de l'or radioactif, de la séparation de l'or du platine par précipitation par l'eau oxygénée a montré qu'il restait en solution avec le platine quelques % d'or[15].

Que la précipitation des ions stanneux par le ferri-cyanure de potassium s'est révélée complète en présence de chlorure d'ammonium (on a, cette fois, utilisé de l'étain radioactif[16]).

Remarquons également que l'étude de fractionnement par distillation est fortement contrôlée par l'emploi de dérivés dont certains sont marqués par des isotopes radioactifs[17]. Nous tenons à remercier ici vivement M. le Professeur CHARLOT qui nous a encouragé à écrire est article.

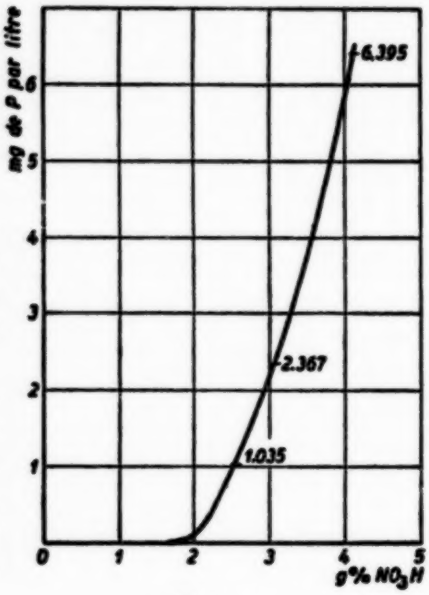


Fig. 5

RÉSUMÉ

Description de diverses méthodes d'analyse, utilisant la radioactivité.

Méthode par activation directe (dosage du manganèse dans un alliage d'aluminium). Emploi des réactions d'échange (dosage d'un mélange de chlorures, bromures, iodures). Dosage par transparence aux neutrons (exemple du dosage du bore contenu dans un carbure de bore). Dosage par utilisation d'un réactif radioactif (analyse d'un mélange d'aminoacides). Méthode par dilution (dosage du potassium). Etc.

SUMMARY

A description is given of various methods of analysis which make use of radioactivity:

Bibliographie p. 443/444.

Method of direct activation (determination of manganese in an aluminium alloy). Use of exchange reactions (determination of a mixture of chlorides, bromides, iodides). Determination making use of the transparence to neutrons (e.g., determination of boron in boron carbide). Determination by means of a radioactive reagent (analysis of amino-acid mixtures). Dilution method (determination of potassium). Etc.

ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Analysemethoden, welche sich die Radioaktivität zu Nutze machen, werden beschrieben.

Methode der direkten Aktivierung (Bestimmung von Mangan in einer Aluminiumlegierung. Anwendung von Austauschreaktionen (Bestimmung einer Mischung von Chloriden, Bromiden und Jodiden). Bestimmung auf Grund der Durchlässigkeit für Neutronen (z.B.: Bestimmung von Bor in einem Borcarbid). Bestimmung mit Hilfe eines radioaktiven Reagens (Analyse eines Aminosäurengemisches). Verdünnungsmethode (Bestimmung des Kaliums). U.s.w.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Barnes et D. J. Salley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 4.
[2] I. Joliot-Curie, *J. phys. radium*, (1946) 313.
[3] A. Hee, *Compt. rend.*, 227 (1948) 356.
[4] J. H. Poole et J. W. Bremner, *Nature*, 161 (1948) 884.
[5] G. E. Boyd, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 335.
[6] M. Martin et R. Daudel, *Compt. rend.*, 220 (1945) 659.
[7] H. Brown et E. Golberg, *Science*, 109 (1949) 347.
[8] P. Daudel, *Rev. sci.*, 84 (1946) 462.
[9] *Nucleonics*, Avril 1950.
[10] R. Walker, *A. E. C. Declassified Document M.D.D.C.* (1946) 367.
[11] P. Süe, *Bull. soc. chim. France*, [5] 13 (1946) 102.
[12] H. Moureu, P. Chovin et R. Daudel, *Compt. rend.*, 219 (1944) 127.
[13] P. Süe, *Bull. soc. chim. France*, 14 (1947) 405.
[14] Ferla, *Ann. chim. applicata*, 28 (1938) 331.
[15] O. Erbacher et K. Philip, *Angew. Chem.*, 48 (1935) 409.
[16] J. F. Flagg et E. O. Wug, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 341.
[17] A. H. W. Aten, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 492.

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

GÉNÉRALITÉS

Barnes, *U. S. Patent* 2,337,306 (1943).
Gordon, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 96.
Hume, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 322.
Kishi, *J. Chem. Soc. Japan*, 63 (1942) 668, 715, 740, 878.
Marinelli, *Nucleonics*, 2 (1948) 56.
Morgan, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 200.
Nicholls, *Science Progress*, 37 (1949) 31.
Rosenblum, *J. Appl. Phys.*, (1941) 309; *Chem. Rev.*, 16 (1935) 99.
Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1784.
Yankwich, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 318.

MÉTHODES GÉNÉRALES

Burger et Rainwater, *A. E. C. Declassified Document A.E.C.D.*, (1943) 2319.
R. Daudel, *Compt. rend.*, 218 (1944) 234.
Döpel, *Phys. Z.*, 44 (1943) 261.
Emich, *Festschrift* (1930) 120. *(Auteur: quel Festschrift?)*

Ehrenberg, *Pregl Festschrift* (1929) 61.
Gest, *Arch. Biochem.*, 12 (1947) 273.
Graff, Rittenberg et Foster, *J. Biol. Chem.*, 159 (1945) 431.
Grosse, *Phys. Rev.*, 42 (1932) 565.
Gueben, *Scientia*, 84 (1949) 87.
Hall et Geoffion, *Ann. Acfas Canada*, 14 (1948) 60.
Hill, *U. S. Patent* 2, 365, 553 (1944).
Jacobi, *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 2124.
Keston, Udenfriend et Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1948) 3151.
Langer, *U. S. Patent* 2, 367, 949 (1945).
Martelli, *Bull. soc. chim.*, 19 (1946) 103.
Martinelli, *J. Clin. Invest.*, 28 (1949) 1271.
Paneth, *Radioelements as Indicators*, McGraw Hill, New York (1928).
Rittenberg et Foster, *J. Biol. Chem.*, 133 (1940) 737.
Shemin, *J. Biol. Chem.*, 159 (1948) 439.
Shoenheimer, Ratner et Rittenberg, *J. Biol. Chem.*, 130 (1939) 703.
Süe, *Nature*, 157 (1946) 622: *Bull. soc. chim.*, (1946) 410.
Tordal, *Atomics*, 1 (1949) 1017.
Ussing, *Nature*, 144 (1939) 977.

DOSAGE D'ÉLÉMENTS

Allen et Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 3037.
Ardenne, *Z. Phys.*, 122 (1944) 740.
Aten, *Nederl. Tijdschr. Natuurk.*, 10 (1943) 257: *Chem. Weekblad*, 40 (1943) 189.
Barcia-Goyanes et Serrano, *Rev. Geofis. Esp.*, 6 (1947) 409.
Brickman, Turner et Morgan, *Anal. Chem.*, 22 (1930) 200.
P. Daudel, *Compt. rend.*, 220 (1945) 658.
Duncan, Johns, Johnson, Mackay, Maton, Pike et Walton, *J. Soc. Chem. Ind.*, 69 (1950) 25.
Gaudin et Pannell, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1154.
Gleditsch, *Arch. Math. Nautre*, 44 (1941) 73.
Goldschmidt, *Bull. soc. chim.*, 6 (1939) 718.
Govaerts, *Bull. soc. roy. Liège*, (1942) No. 1.
Harman, Stewart et Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 3037.
Hevesy et Levi, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. fys. Medd.*, 14 (1936) No. 5; 15 (1938) No. 11.
Hiskey et Malochie, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 503.
Hume et Ballon, *Glendensium Clinton Labs. Report C.N.* (1945) 2815.
Ishibashi, *J. Chem. Soc. Japan*, 57 (1936) 1039; 59 (1938) 698, 702.
Langer, *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 639.
Mellander, *Acta Chem. Scand.*, 2 (1948) 440.
Moeller et Schweitzer, *Chem. Rev.*, 42 (1948) 105; *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1201.
Norris, Ruben et Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 3037.
Polisitzkii, *Z. phys. Chem.*, 167 (1934) 394.
Raben, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 480.
Shvedor, *Z. anal. Khim.*, 3 (1948) 147.

QUELQUES APPLICATIONS ANALYTIQUES

Aten, *Rec. trav. chim.*, 69 (1950) 561.
Cacciapoti, *Ann. chi. applicata*, 29 (1939) 166.
Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 178 (1939) 579.
Durham, Martin et Sutton, *Nature*, 164 (1949) 1052.
Eklund, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik*, 32B (1945) No. 3.
Hecht, *Mikrochemie*, 29 (1941) 94.
Ishibashi, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934) 1070; 57 (1936) 1018, 1031; 59 (1938) 510, 700; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10 (1935) 362.

Reçu le 30 octobre 1950

THE SOLUBILITY PRODUCT OF SILVER *p*-DIETHYLAMINOBENZYLIDENERHODANATE

by

E. B. SANDELL AND J. J. NEUMAYER

School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minn. (U.S.A.)

Dimethylaminobenzylidenerhodanine, first used by **FEIGL**[1] for the detection of silver, has become an important reagent for the photometric determination of silver. A direct method may be based on the formation of a colloidal suspension of the red-violet compound of this reagent (or its ethyl analog) and silver. In the indirect method described by **RINGBOM**[2] the washed silver precipitate is dissolved in potassium cyanide solution and its amount is found from the intensity of the yellow color due to the rhodanate anion. The solubility of the silver salt plays an important role in these methods and it would be helpful to know the value of the solubility product. In the present work the solubility of the silver salt of the ethyl analog has been determined.

p-Diethylaminobenzylidenerhodanine (HR) is an ampholyte:

$$\mathrm{HR{\cdot}H^+ \rightleftharpoons HR + H^+}$$

almost colorless pink
(very pale yellow)

$$\mathrm{HR \rightleftharpoons H^+ + R^-}$$

yellow

The values of the two ionization constants have been determined[3] for a 20 per cent ethyl alcohol medium at an ionic strength of 0.05 at 20° ± 1° C:

$$a\mathrm{H^+[HR]/[HR{\cdot}H+]} = 2{\cdot}10^{-4} \quad \ldots \quad (1)$$

$$a\mathrm{H^+[R^-]/[HR]} = 7{\cdot}10^{-7} \quad \ldots \quad (2)$$

EXPERIMENTAL

The solubility product of silver diethylaminobenzylidenerhodanate was determined by mixing dilute solutions of silver nitrate and alcoholic rhodanine reagent at suitable acidities (obtained by addition of nitric acid), shaking until solubility equilibrium was attained, and then finding both the silver and total rhodanine concentrations in the filtered solutions. From the known total rhodanine concentration, $[\mathrm{R^-}]$ can be calculated with the aid of equations (1) and (2). The ethyl alcohol concentration was 20 per cent by volume in the final solution, and the ionic strength was maintained constant at 0.05 by addition of sodium nitrate. The experiments were carried out at 20° ± 1° C.

The suspensions were shaken mechanically for 2 hours, which period was shown to be sufficient for attainment of solubility equilibrium. The rhodanine concentration in the filtered solution (10 to 20 ml aliquot) was determined by addition of potassium cyanide and sodium hydroxide and measurement of the transmittancy of the yellow solution at about 470 mμ (filter photometer). The standard curve was established under similar conditions with the use of pure diethylaminobenzylidenerhodanine. Silver was determined by evaporating a 10 to 20 ml aliquot of the filtered solution with perchloric acid to destroy organic matter and applying the photometric rhodanine method at regulated acidity. The data are reported in Table I.

DISCUSSION

There appeared to be no advantage in making the solubility determinations with pre-formed silver rhodanate because of the difficulty of filtering and washing the precipitate. The work of FEIGL and of RINGBOM has shown that silver and rhodanine reagent combine in a 1 : 1 molar ratio. An approximate check on the composition of the precipitate was obtained in the present work from the concentrations of silver and rhodanine in the solutions before and after mixing. The departures from 1 : 1 ratio recorded in Table I are attributed to adsorption (and to some extent to experimental error).

Since silver ion is not hydrolyzed at the acidity used, and foreign anions forming complexes with silver are not present, the analytically determined silver concentration may be substituted for $[Ag^+]$ in the expression $[Ag^+][R^-] = K_{s.p.}$. The average value of $K_{s.p.}$ is $8 \cdot 10^{-19}$ at an ionic strength of 0.05.

The concentration of undissociated silver rhodanate in a saturated solution must be very small because silver can not be detected in such solutions above pH 3 (total rhodanine concentration $< 1 \cdot 10^{-7}$ *M*), where the silver ion concentration is very low. No tendency toward formation of complex ions such as AgR_2^- or Ag_2R^+ is noticeable in the range of concentrations studied (up to $1.5 \cdot 10^{-5}$ *M* in excess silver and $1.0 \cdot 10^{-5}$ *M* in excess total rhodanine at pH *c.* 1.5).

The value of the solubility product reported here is for 20 per cent alcoholic solution. Silver diethylaminobenzylidenerhodanate shows little tendency to dissolve in alcohol, acetone or carbon tetrachloride. However, it is somewhat soluble in chloroform. Ringbom washes the silver dimethylaminobenzylidenerhodanate precipitate in his procedure with alcohol to remove adsorbed reagent without incurring solubility losses.

It appears that silver *p*-diethylaminobenzylidenerhodanate is more insoluble than silver sulfide. TREADWELL AND HEPENSTRICK[4] found the solubility of silver sulfide, in a solution saturated with hydrogen sulfide at pH 2 (the acidity of minimum solubility) to be $1 \cdot 10^{-6}$ *M*. The solubility of silver diethylaminobenzylidenerhodanate at pH 2 in a solution saturated with the rhodanine reagent is approximately $6 \cdot 10^{-8}$ *M* (calculated). Even at pH 1.49 in the presence of *c.* $7 \cdot 10^{-6}$ *M* rhodanine the solubility is less than $1 \cdot 10^{-6}$ *M* (Table I).

TABLE I

SOLUBILITY PRODUCT OF SILVER *p*-DIETHYLAMINOBENZYLIDENERHODANATE

pH	Original conc. Ag+, $M\cdot 10^5$	Original conc. ΣHR, $M\cdot 10^5$	Final conc. Ag+, $M\cdot 10^6$	Final conc. ΣHR, $M\cdot 10^6$	Ag/R in ppt.	R^- conc. $M\cdot 10^{14}$	$K_{s.p.}$ 10^{19}
1.48	8.4	6.9	9.3	0.7	1.10	9	8
1.48	8.2	6.9	7.3	0.8	1.09	10	7
1.48	7.8	6.9	4.6	1.5	1.09	19	9
1.42	7.8	6.9	4.8	1.8	1.09	17	8
1.39	37.0	34.5	4.8	1.9	1.06	16	8
1.75	7.4	6.9	5.3	0.4	1.00	18	9
1.70	7.2	6.9	1.8	1.4	1.04	49	9
1.49	6.9	6.9	1.5	4.1	1.04	55	8
1.39	6.7	6.9	2.4	4.5	1.00	37	9
1.49	6.5	6.9	1.1	5.5	1.01	73	8
1.49	6.3	6.9	0.8	6.8	1.00	91	7
1.39	5.9	6.9	1.3	8.0	0.95	67	9
							Av. 8

SUMMARY

The solubility product constant of silver *p*-diethylaminobenzylidenerhodanate at 20° in 20 per cent ethyl alcohol solution of ionic strength 0.05 is $[Ag^+][R^-] = 8.10^{-19}$.

RÉSUMÉ

Le produit de solubilité du *p*-diethylaminobenzylidènerhodanate d'argent à 20°, dans l'alcool éthylique à 20 % (force ionique de 0.05) est de $[Ag^+][R^-] = 8\cdot 10^{-19}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Löslichkeitsprodukt von Silber-*p*-diäthylaminobenzylidenrhodanat bei 20° in 20%-iger äthylalkoholischer Lösung von Ionenstärke 0.05 ist $[Ag^+][R^-] = 8\cdot 10^{-19}$.

REFERENCES

[1] F. FEIGL, *Z. anal. Chem.*, 74 (1928) 380.
[2] A. RINGBOM, *Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys.*, 14, No 9 (1944) 16.
[3] E. B. SANDELL AND J. J. NEUMAYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 654.
[4] W. D. TREADWELL AND H. HEPENSTRICK, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1872.

Received December 29th, 1950

STUDIES IN THE SEPARATION OF PHOSPHATE IN ELEMENTARY QUALITATIVE ANALYSIS BY THE TITANIUM METHOD

II. USE OF CHROMOTROPIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE FOR THE DETECTION OF EXCESS REAGENT

by

A. J. NUTTEN AND W. I. STEPHEN

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the titanium method for the separation of phosphate in elementary qualitative analysis[1] the procedure recommended for indicating the presence of excess reagent (a solution of titanium hydroxide in $3N$ nitric acid) involves the filtration of the phosphate precipitate and addition of further quantities of reagent until no further precipitation of titanium phosphate occurs. This procedure, whilst effective, nevertheless requires one or more additional filtrations and constitutes a minor disadvantage of the original method.

We have investigated the possibilities of using chromotropic acid and hydrogen peroxide for the detection of excess titanium, and have incorporated these reagents in the scheme for the separation of phosphate.

Chromotropic acid (1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid) gives a red-brown colour with solutions of tetravalent titanium salts in hydrochloric and sulphuric acids, and this reaction has been used as the basis of methods for the detection[2] and determination[3] of titanium. HOFMANN[2] maintained that the reaction did not occur in solutions containing large amounts of nitric acid, but did not state at which acid concentration the reaction broke down. In our experiments a nitric acid concentration of $3N$ can be tolerated.

Ferric salts give a dark green colour with chromotropic acid[4], but the colour reaction with titanium is still perceptible in the presence of ferric salts if a spot technique is applied, the titanium forming a red-brown stain in the centre of the green ferric colouration.

Chromate and dichromate give a deep-red colour with aqueous solutions of chromotropic acid[5], but these ions are not present at the phosphate separation stage of a qualitative analysis and the question of interference does not arise.

Titanium in acid solution gives a yellow colour with hydrogen peroxide[6]. Fluorides prevent the reaction but are removed before the phosphate separation

References p. 449.

is effected. Large amounts of acetate, bromide, chloride, and nitrates reduce the sensitivity but, as a very sensitive test for titanium was not required in our experiments, these anions may be present.

Ferric salts give a purple colour with hydrogen peroxide, but this can be masked by the addition of oxalic acid, or better the chromotropic acid test may be used.

EXPERIMENTAL

Reagents

1. A 1 per cent solution of chromotropic acid in distilled water.
2. A 3 per cent solution of hydrogen peroxide in distilled water.

Procedure

Varying amounts of titanium reagent were added to solutions of phosphate. After precipitation had occurred by the original procedure a few drops of the suspension were filtered off, and 1 drop of the filtrate placed on a spot plate, followed by one drop of chromotropic acid or hydrogen peroxide reagent. A red or red-brown colour is obtained if titanium is in excess, while if phosphate is present in excess, an almost colourless solution results.

If coloured ions are present the chromotropic acid test should be applied using a filter paper spot technique.

SUMMARY

Chromotropic acid and hydrogen peroxide have been used as reagents of the detection of excess titanium reagent in the separation of phosphate in elementary qualitative analysis.

RÉSUMÉ

L'acide chromotropique et le peroxyde d'hydrogène sont proposés pour déceler le titane en excès, utilisé pour la séparation des phosphates dans l'analyse qualitative élémentaire.

ZUSAMMENFASSUNG

Chromotropinsäure und Wasserstoffperoxyd werden als Reagenzien für die Bestimmung des Überschusses an Titaniumreagenz bei der Phosphattrennung in der qualitativen Elementaranalyse vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] A. J. NUTTEN AND L. SABISTON, *Analyst*, 74, (1949) 139; A. J. NUTTEN, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 340.
[2] K. A. HOFMANN, *Ber.*, 45 (1912) 2480.
[3] G. A. PANCHENKO AND M. V. RAETZKII, *J. Applied Chem. (U.S.S.R.)*, 8 (1945) 718.
[4] N. A. TANANAEV AND G. A. PANCHENKO, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 150 (1926) 163.
[5] P. N. VAN ECK, *Chem. Weekblad*, 12 (1915) 6.
[6] R. SCHWARZ AND W. SEXAUER, *Ber.*, 60 (1927) 500.

Received January 12th, 1951

IDENTIFICATION ET DOSAGE DE LA SALICYLAMIDE

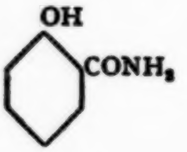
par

F. HERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ ET F. PULIDO-CUCHÍ

Faculté de Pharmacie de l'Université de Barcelone (Espagne)

La salicylamide, découverte par **Procter** en 1843, et introduite en thérapeutique vers 1890, a été proposée comme antirhumatismal spécifique en 1946, **Ross Hart**, **Ichniowski** et **Hueper** ayant reconnu ses propriétés et son excellente tolérance. N'ayant pas trouvé de renseignements sur ses caractères analytiques et méthodes de dosage, il nous a paru intéressant de les étudier, résumant nos expériences dans ce mémoire.

La salicylamide de formule:



($C_7H_7O_2N$) P.M. 137.10

se présente sous forme de fines aiguilles ou en lamelles brillantes, incolores, inodores et, quoique insipides au premier abord, très légèrement amères et brûlantes. Le produit commercial peut être faiblement coloré en rose ou brun pâle et possède une odeur rappelant celle de l'huile essentielle de **Gaulthéria**.

SOLUBILITÉS

(à 20° environ)

1 partie de salicylamide se dissout dans:

Acétone	3.5	parties
acétate d'éthyle	5.5	,,
alcool méthylique	6.5	,,
éther	7.0	,,
alcool à 95°	8.5	,,
chloroforme	175	,,
benzène	230	,,
eau	450	,,

Elle est insoluble dans l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Elle est soluble dans les acides ainsi que dans les hydroxydes et carbonates alcalins dilués avec formation de phénates (à pH 9, solubilité : 1:50).

Bibliographie p. 458.

En comparant ces solubilités, il nous semble que l'acétone est le meilleur dissolvant, l'un de nous (H) l'a déjà proposée pour l'extraction de cette substance des comprimés pharmaceutiques.

Point de fusion

On trouve dans la littérature des valeurs très diverses

Spilker[1], Pfeiffer-Glaser[2] et Couturier[3]	138°
Claisen-Stock[4], Mc Elvain[5] et Williams[11]	139°
Remsen et Reid[6] (corr.)	139.9°
Beckmann[7]	140°
Grimaux[8] et Koppel[9]	142°

Nous avons obtenu, avec un produit recristallisé dans l'acétone, un point de fusion de 140.5° à 141.5°.

Chauffée doucement, elle se sublime sans décomposition vers 130°; si la température monte au-delà de 260°, il y a décomposition avec formation de gaz carbonique, d'ammoniac, de phénol, d'eau et de 2,4,6[2-oxyphényl]-1,3,5-triazine.

IDENTIFICATION

Réactions dues au groupement amide

Par hydrolyse, (réaction générale des arylamides)

$$C_6H_4(OH)CONH_2 + H_2O \xrightarrow{C_6H_4(OH)COONH_4} C_6H_4(OH)COOH + NH_3.$$

Le dédoublement est très lent, malgré la présence d'un groupement négatif en ortho et, en conséquence, il convient d'opérer en solution fortement acide ou alcaline.

a. 0.5 g de salicylamide sont chauffés pendant deux heures dans un Erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à reflux avec 30-35 ml de lessive de soude à 15%; il y a dégagement d'ammoniac qu'on peut identifier avec le réactif de Nessler.

b. La solution obtenue est acidifiée par l'acide sulfurique dilué, après refroidissement: l'acide salicylique formé précipite; il peut être identifié par son point de fusion et par la réaction de Jorissen. On filtre à travers du verre fritté, on lave avec quelques ml d'eau glacée et on laisse sécher. Le résidu cristallin doit fondre entre 155 et 158°.

La réaction de Jorissen[10] permet de prouver la position ortho du groupement phénol. L'acide isolé est repris par un peu d'eau dans un tube à essais, on ajoute 4 ou 5 gouttes d'acide acétique à 50 %, un volume égal d'une solution de nitrite de potassium à 10 % et une goutte de sulfate de cuivre à 1 %; on mélange, on porte à ébullition pendant 30 secondes et on laisse reposer durant 2 à 3 minutes; il se forme une coloration rouge Bordeaux.

c. L'acide nitreux oxyde la salicylamide avec formation d'acide salicylique et dégagement d'azote:

$$C_6H_4(OH)CONH_2 + NO_2H \longrightarrow C_6H_4(OH)COOH + H_2O + N_2.$$

Bibliographie p. 458.

A 2 ml d'acide sulfurique à 75 % froid, on ajoute, goutte à goutte, une solution froide saturée de nitrite de sodium, jusqu'à coloration bleue. On ajoute un peu de salicylamide dissoute dans l'acide sulfurique à 75 %, à froid; le dégagement d'azote caractérise l'amide.

d. La formation du dérivé mercurique (P.F. 190°), préconisée par **Williams** et collaborateurs[11], par réaction de l'amide avec l'oxyde jaune de mercure, soit en milieu alcoolique à reflux, soit par fusion, ne peut être utilisée, à notre avis, pour l'identification de la salicylamide, le produit obtenu fondant à des températures très variables, entre 125 et 225°.

Réactions dues au groupement phénolique

a. Une solution aqueuse très diluée de salicylamide fournit par addition de quelques gouttes de chlorure ferrique une coloration rouge violacée due à la formation probable d'un anion complexe interne trivalent $[Fe(O\text{-}C_6H_4\text{-}CONH_2)_6]^{-3}$. Cette coloration est identique à celle fournie par l'acide salicylique, pour des dilutions supérieures à $1 : 10^4$, mais elle change avec la concentration et à des dilutions inférieures à $1 : 10^3$ elle devient rouge se différenciant nettement de la coloration bleu violet de l'acide salicylique. La stabilité de ce complexe salicylamidique est inférieure à celle du complexe salicylique, (les mesures quantitatives doivent se faire dans les trente premières minutes).

La limite de sensibilité de cette réaction est de l'ordre de $1 : 2.5 \cdot 10^5$ (4 μg par ml sur un volume de 10 ml).

Les acides tartrique et citrique gênent, de même que les acides minéraux en concentration suffisante. On obtient de bons résultats au pH de 4.5 environ.

b. On chauffe à l'ébullition une solution aqueuse de salicylamide après addition de quelques gouttes de réactif de **Millon**, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique dilué (on chauffe éventuellement) et on ajoute du nitrite de sodium à 1 %, goutte à goutte, en évitant un excès, il se produit une coloration rouge rosé qui s'intensifie par refroidissement (condensation d'un nitrosodérivé avec le phénol). Sensibilité $1 : 10^5$.

c. Par copulation, avec le chlorure de 4-nitrobenzène-diazonium, il y a formation d'un colorant identifiable par son spectre d'absorption permettant de déceler, suivant la technique de **Wales et Palkin**[12], la salicylamide en présence de l'acide salicylique:

$$\begin{aligned}&C_6H_4(OH)CONH_2 + NO_2C_6H_4N = NCl \longrightarrow \\ &\qquad C_6H_3(OH)(CONH_2)N = N.C_6H_4NO_2 + HCl.\end{aligned}$$

A la solution froide, faiblement alcaline, du médicament on ajoute, en présence d'un peu de glace, le 4-nitrobenzène-diazonium, on acidifie et on extrait le colorant par le chloroforme, on décante, on lave la solution chloroformique à deux ou

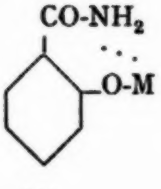
Bibliographie p. 458.

trois reprises avec l'eau et on évapore à sec. Le résidu est dissous dans quelques ml d'alcool et la solution est divisée en deux parties, évaporées au bain-marie. On reprend ces deux résidus par l'acétone et l'alcool respectivement, on alcalinise par addition d'une goutte de potasse alcoolique à 20 % pour 20 ml des dissolvants cités; les solutions bleues et rouge pourpre, obtenues donnent au spectrophotomètre des bandes avec des maxima d'absorption à 5250 Å et 4800 Å (Pour l'acide salicylique, 6090 et 5550 Å).

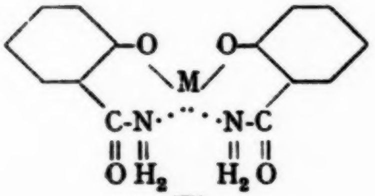
Formation de complexes internes

Les dérivés alcalins de la salicylamide en solution aqueuse sont précipités par quelques cations donnant des composés difficilement solubles dans l'eau, microcristallins, non caractéristiques, colorés ou non.

Ces précipités sont formés principalement par des complexes internes de formule brute $(C_7H_7O_2N)_nM$, probablement des chélates



(A)



(B)

La salicylamide sodique se prépare en dissolvant à chaud 1 g de l'amide dans un mélange de 7 ml de soude *N* et 3 ml d'eau; on filtre. A 2-2.5 ml du liquide clair, on ajoute 5 ml des solutions suivantes:

Acétate de cuivre (II) à 4 %. Précipité vert olive (B) en microaiguilles courtes, difformes, soluble dans la pyridine qui se colore en vert olive, reprécipitable par dilution à l'eau. Traité par l'acétone, il est partiellement solubilisé, laissant un léger résidu amorphe d'une belle couleur vert bleuâtre.

Chlorure mercurique à 3 %. Précipité (B) blanc, très volumineux, soluble dans la pyridine (solution jaune pâle) et dans l'acétone (solution incolore).

Sulfate de nickel à 3 %. Précipité (B) vert pomme, très pâle, formé par des prismes courts microscopiques, soluble dans la pyridine (solution vert jaune).

Nitrate d'argent à 1.7 %. Précipité blanc jaune (A) qui vire rapidement au jaune, orangé et brun foncé.

Réaction due au noyau benzénique

On ajoute à la solution aqueuse de salicylamide un léger excès d'eau de brome. Il se produit (immédiatement en solution à 1 : 1000, plus lentement en dilutions supérieures, jusqu'à 1 : 3000) un précipité blanc neige, très volumineux, de

3.5-dibromosalicylamide, très difficile à filtrer, qui cristallise dans l'alcool à 60% en aiguilles soyeuses (P.F. 183-184°), peu soluble dans l'alcool concentré, l'éther et l'acétone, moins soluble dans le chloroforme et le benzol. Le dibromodérivé est soluble dans les alcalis et l'acide chlorhydrique concentré (Sensibilité 1 : 3000).

IDENTIFICATION MICROCHIMIQUE

a) *Formation du dibromodérivé*

Une goutte de solution de salycilamide (dilution maximum 1 : 3000) est additionnée d'une goutte d'eau de brome, sur un porte-objet; il se forme un précipité cristaliin de dibromosalycilamide (Fig. 1). Les cristaux obtenus en solutions très diluées sont plus longs, déformés. Sensibilité 1 : 1000.

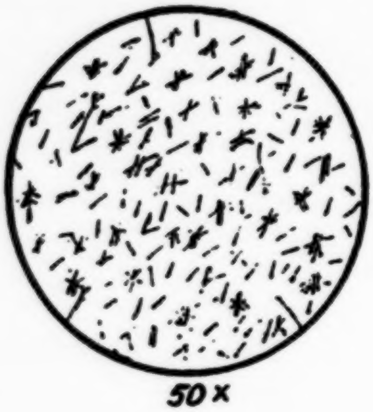


Fig. 1

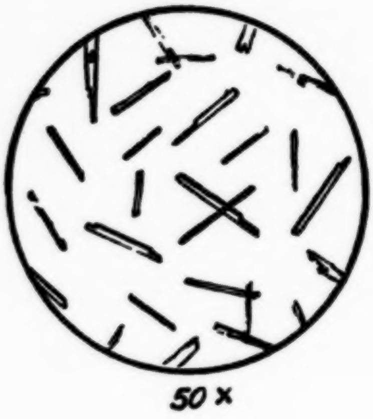


Fig. 2

Identification microchimique

b) *Précipitation de l'amide*

Une particule de salicylamide est dissoute sur un porte-objet dans une gouttelette de soude *N* et additionnée d'une goutte d'acide acétique à 50 %; on observe la formation de cristaux prismatiques avec extrémités en baïonnette (Fig. 2). Sensibilité 1 : 400.

MÉTHODES DE DOSAGE

Détermination de l'azote

On minéralise par l'acide sulfurique, d'après KJELDAHL-SISLEY et on opère comme décrit dans un travail antérieur[12], nous avons obtenu les résultats suivants, très exacts:

Bibliographie p. 458.

TABLEAU I

Salicylamide prise g	HCl 0.1 *N* employé ml	Azote		Salicylamide trouvée %
		trouvé g	calculé g	
0.1103	8.00	0.01120	0.01127	99.37
0.0866	6.30	0.00882	0.00885	99.66
0.0730	5.30	0.00742	0.00746	99.46

1 ml d'acide 0.1 *N* correspond à 0.0137 g de salicylamide.

Acidimétrie de la fonction phénol

Les phénates étant des dérivés fortement hydrolysables, nous avons effectué les déterminations en solution hydroalcoolique; ce qui permet d'augmenter la solubilité et de réduire l'hydrolyse, on neutralise par des hydroxydes alcalins en solution aqueuse en présence d'indicateurs.

La constante de dissociation de la salicylamide étant très basse, on ne peut utiliser que des indicateurs avec intervalle de virage se trouvant dans la zone des pH basiques; la phénolphtaléine et le bleu de thymol changent graduellement de couleur et le virage est très incertain. Au contraire, la thymolphtaléine (pH 9.3-10.5) fournit des résultats satisfaisants, avec des erreurs moyennes de ± 0.7 %.

Pour effectuer le dosage, on dissout un poids connu de salicylamide dans l'alcool à 95 % (volume de dissolvant tel qu'à la fin de la neutralisation la concentration alcoolique soit approximativement de 50 %). L'alcool doit être préalablement neutralisé en employant le même indicateur. 1 ml de NaOH 0.1 *N* équivaut à 0.0137 g de salicylamide.

TABLEAU II

Salicylamide prise g	Alcool 95 % employé ml	NaOH		Salicylamide	
		Normalité *N*	Employé ml	Trouvé g	%
0.0704	10	0.05	10.30	0.0705	100.1
0.1000	15	,,	14.72	0.1008	100.8
0.2000	30	,,	29.40	0.2014	100.7
0.1000	10	0.1	7.40	0.1013	101.3
0.1000	10	,,	7.30	0.1000	100.0
0.2000	20	,,	14.68	0.2011	100.55
0.1000	10	0.2	3.68	0.1009	100.9
0.4653	15	,,	17.00	0.4658	100.1
0.5229	20	,,	19.30	0.5288	101.1

Bibliographie p. 458.

Le dosage, quoique un peu plus délicat, peut se faire sans inconvénients sur les comprimés de salicylamide si, naturellement, ne coexistent pas d'autres substances capables de réagir avec l'hydroxyde ou d'influencer l'indicateur.

Dosage bromométrique

Nous avons appliqué à la salicylamide la méthode de SCHULEK ET BOLDISZAR[14], légèrement modifiée. Dans les circonstances décrites, l'amide donne le dibromodérivé, avec utilisation de quatre atomes d'halogène dans la réaction.

$$C_6H_4(OH)CONH_2 + 2Br_2 = C_6H_2(OH)(Br)_2CONH_2 + 2\ HBr$$

Dans un matras de 500 ml, on dissout 0.04-0.05 g de salicylamide dans 1 ml de lessive de soude normale, on dilue avec 9 ml d'eau et on ajoute un excès de solution 0.1 *N* de bromate-bromure (de 6 à 7 ml par 0.01 g d'amide). On ajoute 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après dix minutes, on laisse couler 10 ml de solution d'iodure de potassium à 15 % (avec laquelle on lave soigneusement le col, le bouchon et les parois du matras), on ajoute 250 ml d'eau. L'iode formé est dosé par du thiosulfate 0.1 *N* (empois d'amidon). 1 ml de BrO_3K 0.1 *N* représente 0.003425 g de salicylamide.

TABLEAU III

Salicylamide prise g	BrO_3K 0.1*N*		$S_2O_3Na_2$ 0.1 *N* utilisé ml	Salicylamide	
	ajouté ml	ml/0.001 g		trouvé	%
0.050	24.38	0.50	9.90	0.04959	99.18
0.050	24.38	0.50	9.80	0.04993	99.86
0.050	24.38	0.50	9.80	0.04993	99.86
0.050	29.25	0.60	14.81	0.04945	98.91
0.050	29.25	0.60	14.76	0.04963	99.26
0.050	29.25	0.60	14.55	0.05035	100.70
0.050	29.25	0.60	14.60	0.05017	100.34
0.083	34.13	0.42	10.03	0.07980	99.39
0.050	29.25	0.60	14.46	0.05065	101.30
0.050	29.25	0.60	14.85	0.04935	98.70

Colorimétrie

Nous avons appliqué la réaction avec le chlorure de fer (III) au dosage colorimétrique de la salicylamide, en solutions diluées.

Nous avons fait nos essais à l'aide de l'électrophotomètre ETCO, muni du filtre bleu (absorption maximum de la coloration du complexe ferrique). La courbe

Bibliographie p. 458.

obtenue portant les valeurs de T (transmission pour cent) en fonction de la concentration (Fig. 3) est sensiblement droite pour des concentrations supérieures à 10^{-4} mais inférieures à $2 \cdot 10^{-5}$, limites entre lesquels le phénomène obéit à la loi de BEER.

La solution aqueuse de salicylamide (1 : 25000, 40 mg par litre) est portée au pH 4.5 par l'acide acétique. A 20 ml de cette solution, on ajoute 2 gouttes de chlorure ferrique à 5 %, on mélange, et après 5-10 minutes, on compare au colorimètre avec une solution de salicylamide pure (recristallisée dans l'acétone et séchée à 50-60° jusqu'à point de fusion constant), de concentration identique et traitée de la même manière. On détermine la densité optique avec un photomètre et on calcule la concentration au moyen de la courbe d'étalonnage.

En concentration supérieure à 10^{-4} ou inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$, les erreurs peuvent atteindre ± 10 %. Ce procédé semble peu recommandable pour la détermination du médicament en milieux biologiques.

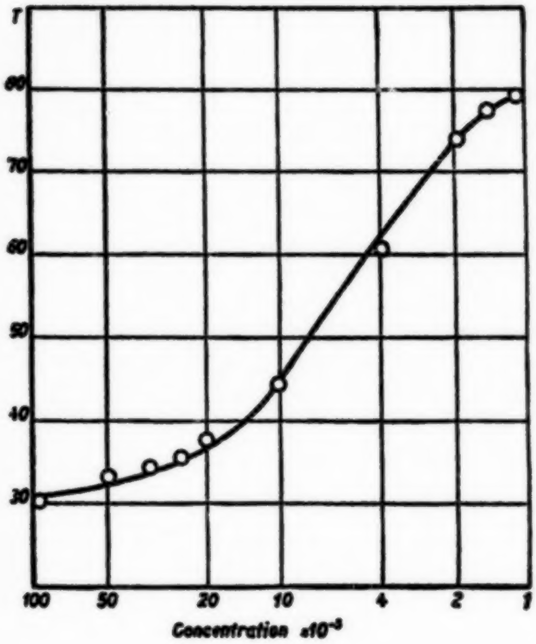


Fig. 3.

RÉSUMÉ

Cette étude analytique de la salicylamide comporte:

(1) La détermination des solubilités et du point de fusion.

(2) L'identification des différentes fonctions, carbonamidique et phénolique, du noyau benzénique et la mise en évidence de la salicylamide par des réactions de précipitation, ainsi que l'identification microchimique du composé.

(3) Méthodes de dosage, par détermination de l'azote, acidimétrie de la fonction phénolique et dosage bromométrique et colorimétrique de la salicylamide.

SUMMARY

This paper on the analytical chemistry of salicylamide comprises:

(1) The determination of solubilities and melting point.

(2) The identification of the various functional groups, carbonamide and phenol, of the benzene nucleus and precipitation reactions of the salicylamide, as well as microchemical identification of the compound.

(3) Quantitative methods, nitrogen determination, acidimetry of the phenolic function and bromometry and colorimetry of salicylamide.

Bibliographie p. 458.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende chemisch-analytische Untersuchung des Salicylamids enthält:

(1) Die Bestimmung der Löslichkeit und des Schmelzpunktes.

(2) Die Identifizierung der verschiedenen Funktionen, Arylcarbonamid und Phenol, Benzolkern und Nachweis von Salicylamid durch Niederschlagreaktionen sowie mikrochemische Reactionen des Salicylamids selbst.

(3) Quantitative Methoden, Bestimmung des Stickstoffs, azidimetrische Bestimmung der phenolischen Funktion und bromometrische und colorimetrische Bestimmung des Salicylamids.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Spilker, *Ber.*, 22 (1889) 2769.
[2] P. Pfeiffer et H. Glaser, *J. prakt. Chem.*, (2) 151 (1938) 145.
[3] P. L. Couturier, *Ann. Chim.*, (11) 10 (1938) 559.
[4] L. Claisen et R. Stock, *Ber.*, 24 (1891) 138.
[5] S. M. Mc Elvain, *The characterization of Organic Compounds*, p. 202 (1942).
[6] I. Remsen et E. E. Reid, *Am. Chem. J.*, 21 (1899) 290.
[7] E. Beckmann, *Ber.*, 26 (1893) 2622.
[8] Grimaux, *Bull. soc. chim.*, (2) 13 (1870) 25.
[9] I. Koppel, *Chem. Kalender*, II (1930) 204.
[10] A. O. A. C., *Official and Tentative Methods of Analysis*, 524 (1945).
[11] J. W. Williams, W. T. Rainey et R. S. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1738.
[12] H. Wales et S. Palkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 811.
[13] F. Pulido Cuchí et F. Hernández Gutiérrez, *A. Españ.*, (B) 46 (1950) 313.
[14] E. Schulek et I. Boldiszar, *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 396.

Reçu le 23 décembre 1950

THE ABSORPTION BY WEIGHING BOTTLES OF POLYSTYRENE

by

C. T. DOUWES AND J. F. REITH

Laboratory for Analytical Chemistry, University of Indonesia, Bandung (Indonesia)

Weighing bottles of polystyrene have now been brought on to the market *. The attractive features of this new product are the unbreakability and the lightness of the material (s.g. 1.05), and the relatively low price. The covers fit well and are interchangeable. According to the manufacturers polystyrene does not react with petroleum ether, alcohols, glycols, fats, weak acids and alkalis. As a counterpoise to these advantages, they also state that the material becomes soft above 80° C and is attacked by benzene and other aromatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, ketones, esters, ether, tetralin, decalin, strong sulphuric and nitric acids, and other less common substances.

Before using weighing bottles of new material, one must be sure that chemical agents can not alter their weight. The action of water, acids, alkalis, and many other substances on polystyrene has already been investigated a number of times in connection with its technical applications[1-11]. If however it is desired to know exactly how great are the errors which can result from the use of polystyrene weighing bottles in the analytical laboratory, then the literature does not offer a complete answer, and it is necessary to carry out special weighing tests under exactly the same conditions as when the weighing bottles are used in the laboratory. We have carried out such tests, with the following results.

We used two types of weighing bottles, mat and transparent, both 50 mm high and of 25 mm cross-section. Their total surface, internal plus external, including the cover, amounted to 118 sq.cm, and their weight about 6.8 or 7.8 g.

One weighing bottle of each type was exposed to gases and liquids as described in Table I. The covers were only placed on the bottles at the moment of weighing, otherwise they were placed by the bottles.

The weighing of the bottles, after they had been exposed to the action of the gas or liquid, was done in four ways:

a) as quickly as possible after taking out of the space in which the bottle was in equilibrium (weights previously placed on the balance),

---

* Townson & Mercer, Ltd., Croydon, England. Polystyrene weighing bottles, injection moulded, S 155.

b) after half an hour in the balance case,
c) after 2 hours in the balance case,
d) after 1 day in the balance case.

In the balance case there was a relative humidity of 0.7.

In Table I are shown the weight increases in mg per weighing bottle. Differences in weight of 0.2 mg or less are ignored. The increases in weight are calculated with respect to the new bottle which had been washed with water, dried for 1 day over lime, and acclimatised for 1 day in the balance case.

TABLE I

INCREASE IN WEIGHT OF POLYSTYRENE WEIGHING BOTTLES AFTER VARIOUS TREATMENTS

Weighings: a) quick; b) after half an hour; c) after 2 hours; d) after 1 day

Treatment	Weight increase in mg per weighing bottle							
	mat				transparent			
	a	b	c	d	a	b	c	d
1. New weighing bottle washed with water; dried with cloth; 1 day in desiccator over lime	0	0	0	0	-2.9	-1.6	-0.6	0
2. Weighing bottle 1 day in relative humidity of 0.9	0	0	0	0	+0.6	+0.3	0	0
3. Weighing bottle washed ½ hour with 2*N* HCl, then water; 1 day in desiccator over lime	0	0	0	0	-2.7	-1.5	0.3	-0.3
4. Weighing bottle washed ½ hour with 2*N* NaOH, then water; 1 day in desiccator over lime	0	0	0	0	-2.3	-1.0	0	0
5. Weighing bottle 1 day in ethanol vapour	+17	+14	+11	+4	+8	+6	+5	+3
6. Weighing bottle 1 day in petroleum ether vapour	+430	+412	+313	+87	+25	+16	+14	+10
	after 6 days +7				after 6 days +6			
7. Weighing bottle 1 day in benzene vapour	+482	+407	+350	+134	+66	+50	+44	+31
	after 3 days +58				after 3 days +26			
8. New weighing bottle filled for 1 day with arachis oil; cleaned with soap solution and water; 1 day in desiccator over lime	0	0	0	0	-3.0	-2.0	-0.8	0

References p. 462.

Considered from an analytical point of view, the most important of these results are those showing the increase in weight after standing for half an hour in the balance case where the relative humidity was 0.7. In Table II these results are combined together, expressed in mg per weighing bottle and in mg per sq. dm.

TABLE II

INCREASE IN WEIGHT AFTER ACCLIMATISING FOR $^1/_2$ HOUR IN BALANCE CASE

No	Treatment	Increase in weight			
		mg per weighing bottle		mg per sq. dm	
		mat	transparent	mat	transparent
1.	After drying in desiccator	0	−1.6	0	−1.4
2.	After 1 day in moist air, relative humidity 0.9	0	+0.3	0	+0.3
3.	After washing with 2*N* HCl and water; drying in desiccator	0	−1.5	0	−1.4
4.	After washing with 2*N* NaOH and water; drying in desiccator	0	−1.0	0	−0.9
5.	After action of ethanol vapour	+15	+6	+13	+5
6.	After action of petroleum ether	+412	+16	+349	+14
7.	After action of benzene vapour	+407	+50	+345	+42
8.	After action of fatty oil, washing, and drying in desiccator	0	−2.0	0	−1.7

The most important point here is the water absorption. This appears to be negligible with the mat type of bottle, but appreciable with the transparent one. The latter also have the disadvantage that the water absorption, after half an hour in moist air, is only about half complete (see tests 1, 3, 4 and 8). Thus this process is slower than with glass.

If allowance is made for the water absorption, it appears that 2*N* HCl and 2*N* NaOH and fatty oils have not appreciably affected the weight.

The absorption of ethanol, petroleum ether and benzene is large, while these substances are only given off slowly to the atmosphere, so that even after 3 days the weight is still appreciably too high. The least volatile substance is given off the most slowly. The statement in the advertisement, that petroleum ether and alcohols have no effect, can thus not be confirmed.

It is striking that the mat type, which shows the least affinity for water, absorbs organic vapours more, but these go off more quickly in comparison than from the transparent type.

References p. 462.

SUMMARY

Experiments were carried out to see if the weights of weighing bottles of polystyrene change under the influence of various gases and liquids.

With a mat non-transparent type, the water absorption can be neglected; with those of transparent material however it is sufficiently large to interfere in analytical work.

Ethanol, petroleum ether, and benzene are taken up from the atmosphere and given off slowly. The effect of 2*N* HCl, 2*N* NaOH and fatty oils is not perceptible.

RÉSUMÉ

Des essais ont été effectués pour déterminer les changements de poids de flacons à peser de polystyrène, traités par différents réactifs gazeux et liquides.

Pour les flacons mats, non-transparents, l'absorption d'eau est négligeable, pour les flacons transparents, au contraire, elle peut gêner en chimie analytique.

L'alcool éthylique, l'éther de pétrole et le benzène sont absorbés et s'évaporent ensuite lentement. L'effet d'HCl 2*N*, de NaOH 2*N* et des huiles n'est pas sensible.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gewichtsänderungen der Polystyrol-Wägefläschchen unter dem Einfluss verschiedener Gase und Flüssigkeiten wurden bestimmt.

Bei den matten, undurchsichtigen Fläschchen lässt sich die Wasseraufnahme vernachlässigen, dagegen nimmt das durchsichtige Material eine bei analytischen Arbeiten störende Menge Wasser auf.

Äthanol, Petroläther und Benzol werden aus der Atmosphäre aufgenommen und langsam wieder abgegeben. Der Einfluss von 2*N* HCl, 2*N* NaOH und fetten Ölen ist nicht merkbar.

REFERENCES

[1] H. Barron, *Modern Plastics*, 2nd. ed., London, (1949) 460, 472.
[2] J. Delmonte, *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942) 764.
[3] J. Delmonte and L. Asselin, *Modern Plastics*, 21 (1944) 133, 188.
[4] R. Houwink, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig, 1942. II, 81.
[5] G. M. Kline, A. R. Martin and W. A. Crouse, *Modern Plastics*, 18 (1940) 119, 152, 154.
[6] Plastics Catalogue Company, *Modern Plastics Encyclopoedia*, New York, (1946) 108.
[7] E. H. G. Sargent, *Textile Manufacturer*, 72 (1946) 629.
[8] Sasso, *Plastics for Industrial Use*, New York, (1942) 146, 151.
[9] Simonds and Ellis, *Handbook of Plastics*, New York, (1934) 42, 326, 756.
[10] S. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 646.
[11] A. M. Thomas and W. L. Gent, *Proc. Phys. Soc. London*, 57 (1945) 324.

Received December 13th, 1950

SCHNELLE BESTIMMUNG VON NITRAT IN LÖSUNG MITTELS KATALYTISCHER REDUKTION MIT WASSERSTOFF

von

E. VAN DALEN

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

EINLEITUNG

Zur Bestimmung von Nitraten in Lösung stehen mehrere gute Methoden zur Verfügung. Obwohl eine Reduktion zu NO möglich ist, wird doch meistens die Reduktion zu Ammoniak verwendet; dabei führt das Arbeiten in alkalischer Lösung schneller zum Ziel als das Reduzieren in saurer Lösung, weil das gebildete NH_3 sofort abdestilliert werden kann.

Die Methode von DEVARDA, die wohl die meist angewandte ist, hat bekanntlich zwei wichtige Nachteile, nämlich das Verspritzen der Lauge und den Stickstoffgehalt der DEVARDAschen Legierung; auch erfordert sie eine ziemlich lange Zeit.

In 1932 führten PIETERS UND MANNENS[1] eine vergleichende Prüfung der wichtigsten Bestimmungsmethoden durch. Von den seither beschriebenen Methoden dürften die folgenden die wichtigeren sein:

BANERJEE[2]: Reduktion mit V(II) in saurer Lösung und Rücktitration des Überschusses mit $KMnO_4$;

ROSSI UND CELSI[3]: elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung;

CATTELAIN UND CHABRIER[4]: Reduktion mit Nickelaluminiumlegierung.

Diese Bestimmungsmethoden haben teils dieselben Nachteile wie die DEVARDAsche (C. UND CH., zwar schnelle Reaktion, aber stickstoffhaltige Legierung und starkes Verspritzen der Lauge), teils dauert die Reduktion sehr lange (R. UND C.) oder das Reagens ist luftempfindlich und erfordert daher sorgfältige Massnahmen (B.).

Die früher schon bekannte Reduktion mit $Fe(OH)_2$ in alkalischer Lösung[5] wurde von COTTE UND KAHANE[6, 7] durch Zufügung von Silber als Sulfat oder Acetat zu einer schnellen Bestimmung umgestaltet. Die Anwesenheit einer sehr grossen Menge von $Fe(OH)_2$ macht die Anwendung einer Wasserdampfdestillation wünschenswert; die benötigte Apparatur ist also einigermaszen umfangreich.

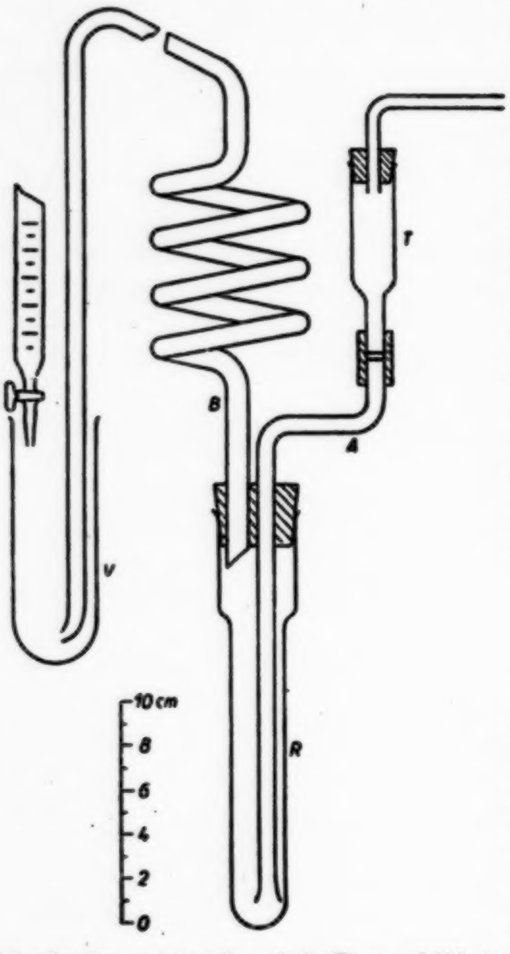
Im Folgenden wird eine schnelle Nitratbestimmung beschrieben, die sich in

Literatur S. 471.

verschiedenem Massstabe (makro und halbmikro) mit derselben einfachen Apparatur durchführen lässt.

Reduktion des Nitrations

Aus einigen Vorversuchen mit einer Kaliumnitratlösung erhellte sich, dass in alkalischer Lösung bei Siedetemperatur die Reduktion des Nitrats mit Wasserstoff zu Ammoniak leicht vor sich geht, wenn eine kleine Menge Nickel anwesend ist. Die zur völligen Reduktion benötigte Zeit wurde merklich verkürzt indem die Siedetemperatur durch Zufügung von Natriumchlorid erhöht wurde. Im gleichen Sinne wirkte auch eine Verkleinerung des Volumens der Reaktionsflüssigkeit. Es ist aber sehr gut möglich, dass dieser Umstand hauptsächlich nur die zum Austreiben des gebildeten NH_3 benötigte Zeit verkürzt; in einigen Versuchen mit bekannten Mengen NH_4Cl liess sich dieser Einfluss des Flüssigkeitsvolumens auf die Destillationszeit leicht feststellen.



Die Apparatur

Die Abbildung zeigt die Apparatur; sie besteht aus einem zylindrischen Reaktionsgefäss *R*, in welchem das Einleitungsrohr *A* bis nahe an den Boden reicht. Dieses Rohr ist am unteren Ende schwach konisch ausgeweitet, so dass es nicht während der Destillation durch auskristallisierendes Kochsalz verstopft wird. Der gebildete Ammoniak wird durch das Spiralrohr *B* in die Vorlage *V* geführt.

Der zylindrische Trichter *T* macht den Apparat auch für Ammoniakbestimmungen geeignet; durch diesen Trichter kann dann ohne Ammoniakverlust Lauge eingelassen werden, worauf mit Hilfe eines Luftstromes das NH_3 in die Vorlage hinübergetrieben wird. Gegebenenfalls kann darauf die Nitratbestimmung folgen.

Literatur S. 471.

Ausführung der Nitratbestimmung

In das Reaktionsgefäss wird ein geeignetes Volumen der Nitratlösung pipettiert, passende Mengen Nickelkatalysator, Lauge und Natriumchlorid werden zugegeben und der Kautschukstopfen mit den Röhren gasdicht aufgesetzt. Die Flüssigkeit wird mit einem Mikrobrenner eben im Sieden gehalten; inzwischen wird ein kräftiger Wasserstoffstrom durch das Rohr *A* geblasen, der das gebildete NH_3 in die Vorlage führt, wo es absorbiert und gleichzeitig titriert wird.

Bei Verwendung eines Mikrobrenners wird so wenig Wasser destilliert, dass die Flüssigkeit in der Vorlage sich praktisch nicht erwärmt.

Die Vorlage ist zuvor mit 5 bis 10 ml Wasser, 1 bis 2 Tropfen Methylorange und einigen Tropfen Salzsäure aus der Bürette beschickt. Während der Bestimmung wird die Salzsäure mit solcher Geschwindigkeit zugetröpfelt, dass der pH der Lösung im Titrationsgefäss im Umschlagsgebiet des Indikators gehalten wird. Wenn der Indikator im Laufe von 3 bis 5 Minuten keine Farbänderung mehr gezeigt hat, ist die Reduktion zu Ende gekommen. Dann wird der Wasserstoffstrom stark herabgemindert und die überschüssige Säure mit einer Lösung von Borax zurücktitriert, nachdem 1 bis 2 Tropfen Bromkresolpurpur zugegeben sind.

Das Endpunkt der Rücktitration

Mit Hilfe von Pufferlösungen stellten wir fest, dass der Umschlag von gelb nach schmutzigbraun sehr nahe einem pH von 5.6 entspricht. Zwischen 4.4 und 5.2 sind beide Indikatoren gelb und der Umschlag nach braun tritt auch mit 0.02 *N* Boraxlösung sehr scharf ein. Es läszt sich leicht berechnen, dass der systematische Titrierfehler[8] ganz zu vernachlässigen ist. Auch der Indikatorfehler ist verschwindend klein, weil beim pH 5.6 die beiden Indikatoren praktisch wieder in ihrer ursprünglichen Form (M.O. als Salz, Br. Kr. P. als Säure) anwesend sind.

Der Katalysator

Der Nickelkatalysator wurde nach der Vorschrift von ADKINS UND BILLICA[9, 10] für ihren Katalysator W7 durch Zersetzung von Raney-Legierung (Ni-Al) mit Lauge hergestellt; er kann pyrophor sein und wird deshalb unter Alkohol in einer weithalsigen Flasche aufbewahrt. Die zu verwendende Menge kann also nicht einfach abgewogen werden. Diese Schwierigkeit haben wir leicht überwinden können indem einmal eine Menge, gleich der zu einer Makronitratbestimmung verwendeten, in verdünnter Säure gelöst und mittels Dimethylglyoxim bestimmt wurde. Bei den weiteren Versuchen wurde die Menge des Katalysators einfach geschätzt. Der Katalysator kann zweimal benützt werden; dazu haben wir die einmal gebrauchten Katalysatormengen mit den Lösungen aus dem Reaktionsrohr in einer Flasche gesammelt; nach Abhebern der Flüssigkeit wurde der Kata-

Literatur S. 471.

lysator während 45 Minuten mit 0.2*N* Essigsäure bei 50-60° gerührt, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und das Wasser durch 96%-igen Alkohol ersetzt, unter welchem er wieder bewahrt wurde. Wenn der Katalysator ein drittes Mal verwendet wurde, waren die Ergebnisse unverlässlich.

Wegen der später zu erwähnenden allmählich eintretenden Verunreinigung des Katalysators mit Stickstoff ist eine wiederholte Verwendung des Nickels für Halbmikrobestimmungen besser zu vermeiden.

Dauer der Bestimmung

Die Ausführung der Reduktion und der Rücktitration erfordert bei einer Makrobestimmung höchstens 20 Minuten, bei einer Halbmikrobestimmung 15 Minuten oder weniger.

Störungen

Weil zu befürchten war, dass der Katalysator für manche Stoffe empfindlich sein dürfte, wurden einige, teils willkürlich gewählte, Verbindungen in diesem Sinne geprüft (siehe Tabelle I).

TABELLE I

KATALYTISCHE REDUKTION VON NO_3^- ZU NH_3 MIT H_2; REAGENZIEN NICHT BESONDERS GEREINIGT

Nr	KOH Milliäq.	Volum ml	Zeit Min.	KNO_3 mg	Gefunden mg	Fehler %	Zugefügter Fremdstoff
1	20	12	20	243.3	244.4	+0.4	
2	20	12	20		243.3	0	
3	20	12	22		243.5	+0.1	
4	20	15	12	240.7	239.3	—0.6	
5	20	15	12		240.5	—0.1	
6	10	18	15		240.5	—0.1	
7	10	15	14		240.1	—0.2	
8	50	15	12		240.4	—0.1	
9	50	15	12		240.4	—0.1	
10	16	12	30	240.5	236.9	—1.5	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
11	16	12	20		234.1	—2.7	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
12	16	12	22		233.8	—2.8	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
13	50	12	15	241.1	239.5	—0.7	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
14	50	12	12		239.1	—0.8	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
15	8	10	12	50.0	50.0	0	
16	8	10	10		50.0	0	
17	4	10	12	47.6	47.3	—0.6	
18	4	10	13		47.4	—0.4	
19	8	12	10		47.6	0	
20	8	12	10		47.4	—0.4	
21	16	12	10		47.5	—0.2	
22	16	12	10		47.4	—0.4	
23	24	12	12	49.6	49.1	—1.0	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
24	24	12	18		49.6	0	600 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Literatur S. 471.

TABELLE I (Fortsetzung).

Nr	KOH Milliäq	Volum ml	Zeit Min.	KNO_3 mg	Gefunden mg	Fehler %	Zugefügter Fremdstoff
25	20	12	22		45.3	—8.6	160 mg PbO
26	20	12	20		44.0	—11	160 mg PbO
27	24	12	18		41.8	—16	300 mg $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$
28	24	12	25		45.4	—10	300 mg $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$
29	20	12	12		49.0	—1.2	400 mg $CaCO_3$
30	20	12	18		49.3	—0.6	400 mg $CaCO_3$
31	16	12	20		49.2	—0.9	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
32	16	12	15		49.3	—0.6	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
33	40	12	20		44.1	—11	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
34	80	12	19		49.1	—1.0	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
35	80	12	20		49.0	—1.2	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
36	16	18	12	47.6	44.3	—7.0	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ Überschusz $CaCl_2$
37	16	18	14		44.8	—5.5	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; Überschusz $CaCl_2$
38	40	12	12	50.4	49.7	—1.4	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; 1.5 g „wasserfreies" $CaCl_2$
39	40	12	15		49.6	—1.6	900 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; 1.5 g „wasserfreies" $CaCl_2$
40	40	12	12	47.6	47.9	+0.6	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
41	40	12	12		47.8	+0.4	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
42	80	12	12		47.4	—0.4	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_1O$
43	80	12	12		47.3	—0.6	500 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
44	40	12	15		47.8	+0.4	750 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
45	40	12	14		47.7	+0.2	750 mg $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
46	40	12	15		47.6	0	500 mg $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
47	40	12	15		47.5	—0.2	500 mg $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

Weiter wurden noch nachstehende Analysen ausgeführt:

$Ba(NO_3)_2$ *p.a.*; 86.9 und 55.6 mg, Milliäq. KOH 32 und 20, Volum 18 und 12 ml, Zeit 17 und 15 Minuten, Fehler —0.4 und —0.4 %.

NH_4NO_3 *p.a.*; 49.0 mg; NH_3: Fehler —0.15 %, NO_3: Fehler —0.2 %.

ERGEBNISSE

Die zunächst erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt; die Analysen wurden immer mit 5 ml Kaliumnitratlösung ausgeführt. Die zweite Spalte der Tabelle erwähnt die Menge der zugefügten Lauge, die dritte das Flüssigkeitsvolumen zu Anfang der Reduktion, die vierte die zur Reduktion und zum Austreiben des Ammoniaks benötigte Zeit; in der latzten Spalte sind die gegebenenfalls zugefügten Fremdstoffe aufgeführt. Diese waren alle *pro analysi* und alle stickstoffhaltig; die Blindwerte wurden jeweils bestimmt und in Abzug gebracht.

Literatur S. 471.

Stickstoffgehalt des Katalysators und der Reagenzien

Anfangs waren einige Blindversuche mit dem Katalysator durchgeführt worden, bei denen im Titrationsgefäss praktisch keine Säure verbraucht wurde. Später erhielten wir in wiederholten Versuchen immer schwach positive Blindwerte. Kontrollversuche liessen Folgendes erkennen:

1. Die Lauge und das NaCl waren ganz schwach stickstoffhaltig. Einige Hundert ml Lauge wurden stickstofffrei gemacht mittels Durchblasen von Wasserstoff bei Siedetemperatur in Anwesenheit von einigen Gramm Nickel bis das Methylorange in der andauernd mit HCl neutralisierten Flüssigkeit in der Vorlage keine Farbänderung mehr zeigte. Die Lösung wurde nach Abkühlung über Glaswolle filtriert.

Das NaCl wurde in ganz schwach alkalischer Lösung in derselben Weise stickstoff-frei gemacht und durch Eindampfen der mit HCl neutralisierten Lösung wieder zur Kristallisation gebracht.

2. Auch mit den stickstofffreien Reagenzien wurden noch schwach positive Blindwerte erhalten. Es musste geschlossen werden, dass der Katalysator schwach stickstoffhaltig war. Es stellte sich heraus, dasz das Nickel Stickstoff aus der Luft binden kann. Wenn z.B. eine Menge Lauge in der oben beschriebenen Weise stickstofffrei gemacht worden ist und es wird nach teilweiser Abkühlung ein Luftstrom bei etwa 60-40° während 20 Minuten durchgeleitet, so ergibt sich bei nachherigem Durchführen von Wasserstoff bei Siedetemperatur ein Verbrauch von 2 bis 3 ml 0.02 *N* Säure. Anschliessend läszt sich dieser Versuch mit demselben Katalysator in derselben Lösung wiederholen. Bei gleichzeitigem Durchführen von Stickstoff und Wasserstoff wird andauernd ein wenig NH_3 in die Vorlage übergeführt.

Es liess sich also erwarten, dasz der Katalysator, der nicht unter völligem Luftausschluss bereitet wurde, von vornherein ein wenig Stickstoff enthalten kann und dass er auch während des Aufbewahrens noch etwas aufnehmen könnte. Beide Erwartungen wurden in einigen Kontrollversuchen bestätigt.

Aus Obenstehendem ergab sich die Notwendigkeit einer näheren Prüfung der Methode.

Bestimmungen unter Berichtigung des Katalysatorfehlers

Es wurde eine neue Versuchsreihe unter Verwendung stickstoff-freier Reagenzien durchgeführt; der Stickstoff-Fehler des Katalysators wurde mit Zwischenzeiten von einigen Tagen jeweils in einem Blindversuche bestimmt und der gefundene Blindwert in Abzug gebracht. Die Resultate sind in Tabelle II aufgeführt.

DISKUSSION DER RESULTATE

Aus dem Vorhergehenden lässt sich Folgendes schliessen:

Literatur S. 471.

TABELLE II

REDUKTION VON NO_3- ZU NH_3; REAGENZIEN STICKSTOFFFREI

Nr	KOH Milliäq.	Volum ml	Zeit Min.	KNO_3 mg	Blindwert mg KNO_3	gef. mg	Fehler %
48	10	10	15	240.2	0.1	237.9	—1.0
49	10	10	15		0.1	238.3	—0.8
50	10	10	15		0.1	238.8	—0.6
51	10	10	15	185.0	0.4	182.0	—1.7
52	10	10	15		0.4	180.9	—2.3
53	10	10	15		0.4	182.1	—1.6
54	100	15	15		0.4	184.0	—0.6
55	100	15	15		0.4	184.9	—0.07
56	100	15	15		0.4	183.9	—0.6
57	100	15	15	240.2	0.1	238.8	—0.6
58	100	15	15		0.1	239.1	—0.5
59	100	15	20	239.5	0.1	238.8	—0.3
60	100	15	15		0.1	237.5	—0.8
61	100	15	30		0.1	239.1	—0.16
62	10	10	15	50.45	0.4	50.05	—0.8
63	10	10	15		0.4	49.9	—1.1
64	10	10	15		0.4	50.0	—0.9
65	100	15	15		0.4	50.25	—0.4
66	100	15	15		0.4	50.5	+0.0
67	100	15	15		0.4	50.1	—0.7

1. Die beschriebene Methode ist einfach und schnell; sie eignet sich zur Nitratbestimmung sowohl in Makro- wie in Halbmikromengen, namentlich in Reihenanalysen. Dieselbe Apparatur ist für sehr verschiedene Nitratmengen brauchbar.

2. Bei geringen Laugenkonzentrationen fallen die Resultate ein wenig niedriger aus als bei grösseren Konzentrationen.

3. An Genauigkeit steht diese Methode den schon bekannten wohl nicht nach, immerhin bleibt das Ergebnis auch bei grosser Laugenkonzentration im Mittel ungefähr 0.5 % zu niedrig (Tabelle II, stickstoff-freie Reagenzien). Die Reproduzierbarkeit ist dann aber sehr befriedigend, so dass eine konstante Korrektion um + 0.5 % statthaft wäre.

4. Ammoniak- und Nitratstickstoff können in einem Gange bestimmt werden indem zuerst ohne Anwendung des Katalysators das Ammoniak (eventuell mit einem Luftstrome) ausgetrieben, danach das Nickel zugefügt und das Nitrat reduziert wird.

5. Für genaue Analysen sind die Lauge und das Kochsalz stickstoff-frei zu machen und der Stickstoffgehalt des Katalysators zu berücksichtigen. Letztgenannter Fehler läszt sich schnell und bequem bestimmen, er ist aber nicht reproduzierbar genug um Mikrobestimmungen nach dieser Methode zu gestatten.

Literatur S. 471.

6. Eine der Schwierigkeiten der **DEVARDA**schen Methode (Stickstoffgehalt der Legierung) findet sich hier in anderer Form also ebenfalls vor; die andern aber (die lange Dauer einer Bestimmung und die Laugenspritzer) sind überwunden; es gehen keine messbare Mengen Lauge in die Vorlage über.

7. Die in der Analyse der Düngemittel wichtigen Ionen Phosphat, Calcium und Kalium stören nicht wesentlich, ebensowenig wie Ferro- und Kupferionen. Es scheint aber, dasz in Anwesenheit von einigen dieser Lösungsbestandteile eine zu geringe Laugenkonzentration noch niedrigere Resultate verursacht als in Abwesenheit derselben ($FeSO_4$: Versuche 10-12 gegenüber 13 und 14, neben 6 und 7; Na_2HPO_4: Vers. 31 und 32 gegenüber 44 und 45, neben 21 und 22; Na_2HPO_4 und $CaCl_2$ zusammen: Vers. 36 und 37 gegenüber 38 und 39, neben 21 und 22).

Die Ionen des Cadmiums und des Bleies und voraussichtlich manche andre verursachen zu niedrige Ergebnisse, wahrscheinlich indem sie die Wirkung des Katalysators herabsetzen. In vorliegenden Fällen wären Kontrollversuche notwendig.

8. Die Versuche 59 und 61 mit weniger schnellem Wasserstoffstrom und höherem Ergebnis legen den Gedanken nahe, dass die Absorption des Ammoniaks aus einem schnellen Gasstrome nicht ganz quantitativ wäre. Eigens dazu angestellte einfachere Versuche (Ammoniakbestimmungen in NH_4Cl), über die noch berichtet wird, zeigten aber, dass ein solcher Verlust bedeutungslos ist. Auch erhielten wir mit einer abgeänderten Methode der Nitratbestimmung, bei der der Katalysator während der Analyse in der Lösung aus Nickelsalz und Zink hergestellt wurde, ebenfalls etwas zu niedrige Werte. Über letztgenannte Versuche wird gleichfalls später berichtet.

ANALYSENVORSCHRIFT

In das Reaktionsgefäss werden entweder 5 ml der vorher bereiteten Nitratlösung einpipettiert oder es wird eine abgewogene Menge der Substanz mit höchstens 10 ml Wasser eingespült. Dann werden 2 bis 3 g Natriumchlorid, 80 bis 100 Milligrammäquivalent Lauge (10 *N* oder 20 *N*) und zuletzt der Katalysator zugegeben. Auf 30 bis 150 mg NO_3 ist in Abhängigkeit der Nitratmenge 0.5 bis 2 g Nickel zu verwenden. In Anwesenheit von Fremdstoffen soll nicht weniger als 100 Milligrammäquivalent Lauge, besser etwas mehr, verwendet werden. Das Gesamtvolumen soll für die angedeuteten Nitratmengen 10 bis 15 ml betragen. Indem die Flüssigkeit mit einem Mikrobrenner eben auf ihrer Siedetemperatur gehalten wird, wird ein kräftiger Wasserstoffstrom durchgeleitet.

In das Titrationsrohr sind zuvor 5 bis 10 ml Wasser, 1 bis 2 Tropfen Methylorange und aus der Bürette einige Tropfen Salzsäure gegeben; in dem Masse in dem das Ammoniak die Säure neutralisiert, wird Salzsäure zugetröpfelt, so dass der Indikator stets eine Zwischenfarbe zeigt. Wenn die Indikatorfarbe sich im Laufe einiger Minuten nicht mehr geändert hat, wird der Wasserstoffstrom ganz schwach eingestellt; im Titrationsrohr werden 1 bis 2 Tropfen Bromkresolpurpur zugegeben und die freie Säure wird mit 0.02 *N* Boraxlösung zurücktitriert. Der Endpunkt wird durch einen Farbumschlag von gelb nach schmutzigbraun angegeben. Der Titrierfehler ist zu vernachlässigen.

Für Nitratmengen bis 50 mg NO_3 soll 0.02 *N*, für 50 bis 150 mg 0.05 *N* oder 0.1 *N* Säure verwendet werden. Das Mass der Bürette (halbmikro oder makro) ist der zu verwendenden Menge Säure anzupassen.

Literatur S. 471.

In vorkommenden Fällen ist zu prüfen, ob irgendein anwesender Fremdstoff eine Vergrösserung der Katalysatormenge notwendig macht.

Die Lauge und das NaCl sind in einem Blindversuche auf Ammonsalz und Nitrat zu prüfen und nötigenfalls stickstoff-frei zu machen, der Blindwert des Katalysators ist nötigenfalls in Abzug zu bringen.

Frl. H. J. van Rooy war mir bei der Ausführung der Analysen behilflich.

ZUSAMMENFASSUNG

Nitratstickstoff läszt sich in alkalischer Lösung in Anwesenheit eines Nickelkatalysators mit einem Wasserstoffstrom zu Ammoniak reduzieren. Letzteres wird mit dem Wasserstoff weggeführt, in einer Vorlage absorbiert und gleichzeitig titriert. Die richtigen Arbeitsbedingungen werden ausgearbeitet. Die Methode ist schnell und genau und eignet sich sowohl zu Makro- als zu Halbmikromengen. Die Ionen PO_4^{-3}, Ca^{+2}, K^+, Cu^{+2} und Fe^{+2} stören gar nicht oder nicht wesentlich, Cd^{+2} und Pb^{+2} verursachen zu niedrige Resultate.

RÉSUMÉ

L'azote des nitrates peut être dosé en milieu alcalin par réduction en ammoniaque, au moyen d'un courant d'hydrogène, en présence d'un catalyseur (nickel). L'ammoniac formé est absorbé et titré simultanément. Les conditions pour obtenir des résultats corrects sont discutées. La méthode est rapide et exacte et elle convient aux quantités macro et semi-micro. Les ions PO_4^{-3}, Ca^{+2}, K^+, Cu^{+2}, et Fe^{+2} perturbent peu ou pas du tout; en présence de Cd^{+2} et Pb^{+2}, les résultats sont trop faibles.

SUMMARY

Nitric nitrogen can be estimated by reduction to ammonia in alkaline solution by means of a current of hydrogen in presence of a nickel catalyst. The ammonia is transported by the streaming hydrogen to a receiver in which it is absorbed and titrated simultaneously. The right working conditions have been elaborated. The method is rapid and exact and fits estimations at the macro as well as at the semimicro scale. The ions PO_4^{-3}, Ca^{+2}, K^+, Cu^{+2} and Fe^{+2} interfere either not at all or not appreciably, Cd^{+2} and Pb^{+2} cause results to be too low.

LITERATUR

[1] H. A. J. Pieters und M. J. Mannens, *Chem. Weekblad*, 29 (1932) 573.
[2] P. C. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 13 (1936) 301.
[3] L. Rossi und S. A. Celsi, *Zentr.* (1939) I, 1820; *An. Farmac. Bioquim.*, 9 (1938) 69.
[4] E. Cattelain und P. Chabrier, *Ann. Chim. analyt. Chim. appl.* [3], 20 (1938) 285.
[5] S. H. Carsley, *J. phys. Chem.*, 34 (1930) 186.
[6] J. Cotte und E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, 13 (1946) 542.
[7] P. Karsten und C. A. J. Grabé, *Chem. Weekblad*, 44 (1948) 237.
[8] C. J. van Nieuwenburg, *Chem. Weekblad*, 27 (1930) 144.
[9] H. Adkins und H. R. Billica, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 695.
[10] H. Adkins und H. R. Billica in C. S. Hamilton, *Organic Syntheses*, Vol. 29, p. 24, 28, New York 1949.

Eingegangen den 1. Dezember 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

V. THE TITRATION OF IRON ON THE MICRO-SCALE

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the earlier papers in this series[1] describing the use of mercurous nitrate as a reductimetric reagent, the minimum amount of iron determined was about 3 mg. The present paper describes the application of mercurous nitrate to the determination of iron on the micro-scale.

It was found that the reaction was still stoichiometric down to 0.3 mg of iron, which was the smallest amount determined. Under the conditions used, good end-points could be obtained with fractions of a drop, enabling small amounts of iron to be determined accurately. No attempt was made to determine ions other than ferric iron. It seems likely, however, since the accuracy of the determination finally depends on the titration of ferric iron, that other ions capable of being determined by the mercurous nitrate method on the macro-scale, might also be determined on the micro-scale. Results are summarised in Table I.

TABLE I

ml of 0.01 *M* Fe^{+3} solution	ml 0.01 *M* Hg^{+} solution
5.00	5.00
4.50	4.51
4.25	4.26
4.00	4.00
3.50	3.50
3.00	2.99
2.50	2.52
2.25	2.25
2.00	2.00
1.50	1.51
1.00	1.00
0.50	0.51

Reference p. 473.

EXPERIMENTAL

Solutions required

0.01M mercurous nitrate was prepared by exact dilution with 0.8N nitric acid of 0.1M mercurous nitrate which had been standardised gravimetrically by the calomel method.

0.01M ferric alum solution was prepared by exact dilution with 0.2N nitric acid of 0.1M ferric alum which had been standardised gravimetrically.

40 per cent ammonium thiocyanate solution.

PROCEDURE

A suitable amount of 0.01M ferric alum solution was transferred to a 25 ml beaker, 0.25 ml of 40 per cent ammonium thiocyanate solution added, and the solution diluted with 0.8M nitric acid so that the volume at the end-point would be approximately 10 ml.

The solution was titrated slowly with 0.01M mercurous nitrate from a microburette, whilst stirring vigorously with a magnetic stirrer. When the end-point was approached, 20 sec was allowed between each addition of the reagent. When the titration was done too rapidly near the end-point, high results were obtained, and a cloudiness appeared in the solution.

SUMMARY

The procedure described in earlier papers has been adapted to the micro-scale for the determination of iron in the range 0.3-3.0 mg. The reaction is stoichiometric in this range. The end-points are sharp and the method provides a very simple means of determining iron on the micro-scale.

RÉSUMÉ

Le procédé décrit dans les mémoires précédents a été appliqué à l'échelle micro, pour le dosage de 0.3-3.0 mg de fer. Pour ces teneurs la réaction est stoechiométrique. Le virage est net et le procédé est très simple.

ZUSAMMENFASSUNG

Das in früheren Mitteilungen beschriebene Verfahren wurde auf die Mikrobestimmung von Eisen im Bereich von 0.3-3.0 mg angewendet. In diesem Bereiche ist die Reaktion stöchiometrisch. Die Endpunkte sind scharf und das Verfahren ist sehr einfach.

REFERENCE

[1] R. BELCHER AND T. S. WEST. *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 260, 268, 360, 364.

Received November 17th, 1950

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT
VI. THE DETERMINATION OF MERCUROUS MERCURY

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

It was suggested in a previous paper in this series[1] that the scope of mercurous nitrate as a titrimetric reagent might be extended by using it in conjunction with a standard solution of ferric alum. Substances which reduce ferric iron might then be determined indirectly by treating with an excess of the standard ferric alum solution, and back titrating with standard mercurous nitrate. We have since used this procedure successfully for the determination of mercurous mercury, and the titration is unaffected by excessive amounts of mercuric mercury. Care must be taken however, to ensure that a sufficient excess of thiocyanate is present, since mercuric ions react as follows:

$$Hg^{+2} + 4\,CNS^- \rightleftharpoons [Hg(CNS)_4]^{-2}$$

and if there is insufficient thiocyanate left after satisfying the requirements of the reaction

$$[Fe(CNS)_6]^{-3} + Hg^+ \rightleftharpoons [Hg(CNS)_4]^{-2} + Fe^{+2} + 2CNS^-$$

indistinct and drifting end-points are obtained.

As an example, 15 ml of 40 per cent ammonium thiocyanate solution are sufficient for the titration of 25 ml of a 0.1 *M* mercurous solution (0.5 g Hg^+) containing 1 g of mercuric mercury and treated with 30 ml of a 0.1*M* solution of ferric alum.

In the preliminary tests the conditions of the general procedure recommended in previous papers were adhered to as closely as possible, *i.e.* the unknown mercurous solution was added dropwise to a known excess of 0.1*M* ferric alum containing sufficient thiocyanate ions, and the ferric iron unconsumed in the reaction was then titrated with the standard mercurous nitrate solution. Good results were obtained by this procedure, but it would be inconvenient in practice. Accordingly, a further series of tests was undertaken in which the standard ferric alum solution was added from a burette to the solution of the mercurous salts, followed by the addition of the ammonium thiocyanate. The excess of ferric iron was then titrated by the standard procedure. Satisfactory results were obtained, some of which are included in Table I.

TABLE I

THE DETERMINATION OF MERCUROUS MERCURY

ml of 0.1*N* solution		
Actual concentration of Hg+	**Found**	**Mercuric Nitrate added**
28.00	28.00	—
28.00	28.00	1 g
25.00	24.98	—
25.00	24.96	1 g
21.00	21.02	—
20.00	20.00	1 g
15.00	15.00	—
15.00	15.00	1 g
10.00	10.03	—
10.00	10.00	1 g
5.00	5.00	—
5.00	5.00	1 g

EXPERIMENTAL

Solutions

0.1*M* Mercurous nitrate reagent (also used for unknown Hg+ solutions)
0.1*M* Ferric alum in 0.2*N* nitric acid
10 per cent Mercuric nitrate solution in 0.8*N* nitric acid
40 per cent Ammonium thiocyanate in water.

Method

A measured excess of ferric alum solution sufficient to give a back titre of 5-10 ml, was added from a burette to the test solution of mercurous mercury contained in a conical flask, followed by an excess of 40 per cent ammonium thiocyanate from a measuring cylinder. The blood red solution was then titrated with standard mercurous nitrate, shaking the flask thoroughly throughout the titration, and observing the usual precaution of dropwise addition near the end-point.

SUMMARY

Mercurous mercury can be determined indirectly by allowing the test solution to react with an excess of standard ferric alum and back-titrating the unconsumed ferric iron with standard mercurous nitrate. The titration can be carried out in the presence of appreciable quantities of mercuric mercury.

RÉSUMÉ

Le mercure (I) peut être dosé indirectement par addition d'une solution standard d'alun ferrique en excès. On détermine le fer (III) en excès par une solution titrée de nitrate de mercure (I). On peut effectuer ce dosage en présence de quantités appréciables de mercure (II).

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist möglich, Quecksilber (I) auf indirektem Wege zu bestimmen, indem man die zu untersuchende Lösung mit Überschuss Eisen (III)-Alaun reagieren lässt und nachher die unverbrauchte Menge Eisen (III)-Ionen mit standardisierter Mercuronitratlösung zurücktitriert. Die Titration kann in Anwesenheit erheblicher Mengen Quecksilber (II) durchgeführt werden.

REFERENCE

1 R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 360.

Received December 1st, 1950

ANALYTICAL STUDIES CONCERNED WITH THE REACTIONS BETWEEN ORGANIC PEROXIDES AND THIO-ETHERS

I. ANALYSIS OF ORGANIC PEROXIDES

by

D. BARNARD AND K. R. HARGRAVE

British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City (England)

INTRODUCTION

The need for an accurate and precise analytical method for hydroperoxides became evident in these laboratories during chemical and kinetic investigations into the behaviour of such peroxides in the presence of certain organic sulphur compounds.

Methods for the analysis of organic peroxides fall broadly into two main groups. One group comprises procedures based upon the oxidation of ferrous iron, the ferric iron so produced being estimated colorimetrically[1, 2, 3, 4] or volumetrically[5, 6]. Alternatively, the excess ferrous iron may be determined[7, 8]. Such methods have been developed chiefly for the estimation of peroxidic compounds in media such as rubber, fats, edible oils and petroleum products, and their standardisation against peroxides of known purity has been only on a limited scale. YOUNG, VOGT, AND NIEUWLAND[1] reported accurate analyses of hydrogen peroxide and disuccinyl peroxide by their colorimetric technique and a slight modification of this method by BOLLAND, SUNDRALINGAM, SUTTON, AND TRISTRAM[3] gave similar results. ROBEY AND WIESE[4] obtained satisfactory accuracy using benzoyl peroxide and *tert.*-butyl hydroperoxide as standards. It has been shown[8, 9], however, that the values obtained by the ferrous method are reduced considerably when the determination is carried out anaerobically. LAITINEN AND NELSON[8] reported values of 228 and 118 % for the estimation of *tert.*-butyl hydroperoxide in the presence and absence of air and demonstrated that, under similar conditions, the method of ROBEY AND WIESE[4] gave 190 and 24 % respectively. WAGNER, CLEVER, AND PETERS[9], in the course of a thorough study of the colorimetric ferrous techniques, found the method of BOLLAND *et al.*[3], to give reasonably accurate results when applied to pure tetralin and *tert.*-butyl hydroperoxides in air, but 4-63 % of the theoretical in nitrogen. The authors concluded that the peroxide could be destroyed by both reduction and decomposition, the latter becoming appreciable in the absence of oxygen. Kolthoff and Medalia[10] reached similar conclusions about the reaction between ferrous iron and cumene hydroperoxide. In the absence of oxygen, molar reaction ratios considerably less than the stoichiometric value of 2 were found, indicating induced decomposition of the peroxide. In the presence of oxygen, molar ratios greater than the stoichiometric indicated that an induced oxygen oxidation of ferrous iron occurs during the reaction.

Considered as a whole, the evidence it makes clear that, owing to their non-stoichiometry, the ferrous methods are unreliable in an absolute sense and warrant practical application only when carried out under carefully standardised conditions.

The second main group of peroxide analytical methods utilises the oxidation of hydriodic acid or iodide ion. Again a critical survey of the published techniques, which differ in their choice of solvent, sample size, temperature and the use of aerobic or anaerobic conditions, is rendered difficult by the fact that few have been standardised against pure peroxides. However, reasonably accurate results have been reported for benzoyl peroxide[11, 12, 13, 14, 15, 16] and for tetralin and *tert.*-butyl hydroperoxides[12]. Several workers have analysed various media peroxidised to unknown extents[17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24], and compared the results in some cases[3, 25, 26] with those obtained by ferrous methods. In general, the iodometric techniques have been considered to yield the more nearly theoretical results.

Two sources of error have been recognised. First is the possible addition of iodine to olefinic double bonds[12, 27], and the marked dependence of the results on sample size[18, 20, 26, 28] is perhaps attributable to this cause. This error can be minimised by reducing the sample size so that no more than 10^{-5} moles of iodine are liberated[29] but attempts to eliminate it altogether by estimating the potassium iodide decomposed rather than the iodine liberated have met with only partial success[27, 30].

The effect of oxygen, although not so marked as in the ferrous determination, is still important. The factor between aerobic and anaerobic determinations was reported as 1.1-1.5 by Lea[26] for peroxidised fats and 1.2 by Skellon and Wills[11] for benzoyl peroxide. In the latter case, the anaerobic results were the theoretical whereas Kokatnur and Jelling[14] and Nozaki[13], using the same peroxide, found correct results under aerobic conditions. The use of an inert atmosphere has been standardised in several methods[11, 15, 19, 20, 26], the assumption being that more accurate results would obtain. Using a modified form of the Dastur-Lea method[27], we have demonstrated its sensitivity to traces of oxygen. The use of a nitrogen atmosphere in the estimation of cyclohexene hydroperoxide gave approximately correct results but the rigorous exclusion of oxygen reduced these by 20 %. Under normal aerobic conditions, values higher than theoretical by 14, 26 and 47 % have been obtained for cyclohexene, tetralin and 1-methylcyclohexene hydroperoxides respectively. Although these results, as in the ferrous methods, obviously throw doubt on the stoichiometry of the basic reaction, it appears that fair accuracy and precision can be obtained under suitable conditions. Thus WAGNER *et al.*[12] carried out the estimation in an inert atmosphere in boiling, anhydrous *iso*propanol and reported an absolute accuracy of 2-4 %.

Several other methods of peroxide estimation have been reported including those based on the oxidation of sodium bisulphite[31], arsenious acid and stannous chloride. We have applied the first of these to cyclohexene hydroperoxide with no quantitative success. Similar application of the arsenious acid method, under the conditions described by SIGGIA for benzoyl peroxide[32], has proved satisfactory although the wider usefulness of this method is limited by the discrepancies introduced when solvents other than alcohol are employed.

The remaining method has received comparatively little attention despite its possible advantages. VON PECHMAN AND VANINO[33] reduced phthalyl peroxide with excess stannous chloride, back-titrated with iodine and obtained an estimation correct to 3%. The method has also been used in determinations of amylene peroxide [34] and peroxides in ethereal oils [35]. In a similar manner, STEPHENS[36] succeeded in estimating about 80 % of cyclohexene hydroperoxide. The method was examined in more detail by HOCK AND SCHRADER[37], who applied it to tetralin and cyclohexene hydroperoxides and peroxides in fuel oils. The reduction was carried out at 95° and the excess stannous chloride, in 6*N* hydrochloric acid, back-titrated with ferric chloride solution. Estimations of the order 95-97 % of theory were obtained. Later KOCH AND POHL[38], in a review of this method, reported a precision of only ± 15 % in analyses of peroxidised fuel oils and an absolute accuracy of 85-95 % with tetralin hydroperoxide. SCHILDWÄCHTER[39] obtained similar results on several standard peroxides but recorded the non-reduction of benzoyl peroxide.

One point of note concerned with the work of HOCK AND SCHRADER[37] is the analogy these authors drew between the low titrations of stannous chloride observed in the presence of ethyl alcohol and the low peroxide estimations found in the unavoidable presence of alcohol formed during the reduction of the peroxide. Since the method actually involves back-titration of stannous chloride, such analogy is of course fallacious, and the low results cannot be attributed to any such 'alcohol error'.

As indicated earlier, the objective of the present work was to establish an accurate and precise estimation technique for peroxides, applicable especially in the presence of organic sulphur compounds. The elimination of the ferrous and iodometric methods on the respective grounds of inaccuracy and interference by sulphur compounds left the stannous chloride method as the most promising alternative. We have carried out a full investigation of this method and as detailed below, have found it to be highly satisfactory under the proper conditions.

EXPERIMENTAL

Analytical Solutions

1. Approximately 0.1 *N* stannous chloride solution was prepared by dissolving $SnCl_2.2H_2O$ (11.3 g) and hydrochloric acid s.g. 1.18 (75 ml) in distilled water (925 ml) freed from dissolved oxygen. The solution was stored under nitrogen and was dispensed accurately by means of a simple but effective device, suggested to us by Dr W. T. CHAMBERS, in which the sampling pipette fitted loosely into a hole bored in the rubber stopper of the storage vessel and was filled by the application of nitrogen pressure. The stock solution remained unchanged for many months.

2. Ferric alum solution. Ferric alum (200 g) was dissolved in distilled water (1l) containing concentrated sulphuric acid (60 ml).

3. 0.05 *N* potassium dichromate solution was made up from weighed quantities of the pure substance.

4. Phosphoric acid solution was prepared by the solution of ortho-phosphoric acid (75 ml) and concentrated sulphuric acid (75 ml) in distilled water (350 ml).

5. The indicator was an 0.25 % solution of diphenylamine sulphonic acid in water.

All the reagents used were of AnalaR grade. Potassium dichromate was further purified by twice recrystallising from water and drying at 130°.

Solvents. Acetic acid and benzene were of AnalaR purity. *tert.*-Butanol was purified by fractional distillation up a FENSKE-type column (approx. 10 plates). All solvents were thoroughly outgassed with nitrogen before use. The nitrogen was of 'oxygen-free' standard and further purified by passage through FIESER's solution[40] and a drying train.

Sources of peroxides

1. Benzoyl peroxide — a commercial sample was purified by repeated precipitation from chloroform with methanol and dried *in vacuo*.

2. *tert.*-Butyl hydroperoxide — a commercial sample was purified by precipitation of the sodium salt and the regenerated peroxide fractionated up a FENSKE-type column. The middle fraction was refractionated (b.p. 34.2°/17 mm) and further purified by repeated fractional crystallisation. It then had m.p. 3.5-3.8°.

3. Tetralin hydroperoxide was prepared from pure tetralin by the method of NUSSLE, PERKINS, AND TOENNIES[41]. After five recrystallisations from petroleum ether (b.p. 40°) containing ethyl acetate (5%) it had m.p. 55.3-55.7°.

4. Hydrogen peroxide — a 100 vol. sample was diluted to approximately 0.1 *N* and standardised iodometrically.

5. Cumene hydroperoxide — a sample kindly supplied by Professor M. S. KHARASCH, University of Chicago, via Dr H. P. KOCH, had b.p. 65°/0.18 mm. n_D^{20} 1.5237. (Found: C, 71.3; H, 7.95. Calc. for $C_9H_{12}O_2$: C, 71.1; H, 7.90 %).

6. Cyclohexene hydroperoxide— highly purified cyclohexene (b.p. 82.7°/755 mm), free from peroxide and conjugated diene, was shaken in oxygen at 760 mm pressure at 55° for 24 hours when about 0.5 % extent of oxygen by weight had been absorbed. The cyclohexene was removed under reduced pressure and the residue molecularly distilled at $20°/10^{-4}$ mm on to a condenser at 0°. The product then had n_D^{20} 1.4896 and a purity estimated by the method described in this paper of 94 %. (Found: C, 63.05; H, 8.8. Calc. for $C_6H_{10}O_2$: C, 63.20; H, 8.8 %). The use of chemical methods for further purification was prevented by the sensitivity of the peroxide to both acid and alkali and chromatographic methods using silica gel as adsorbent were ineffective. Some of the impurities were removed by repeated steam distillation at 20 mm pressure, the residual peroxide being fractionally distilled (b.p. $35°/10^{-2}$mm) after each operation. The increasing difficulty of purification and the losses involved limited the final purity obtained in this way to 97 % (estimated as before). The product had an elemental analysis of C, 63.2; H, 8.8 %. The peroxide was found to be stable under these experimental conditions and could be stored without change for long periods in pyrex tubes at -10°.

It is of interest to note here that samples prepared by photochemical oxidation of cyclohexene to the same extent and isolated by molecular distillation as described above, were much less pure (82-85% based on stannous chloride estimation; C, 64.6; H, 9.0 %) and repeated fractional distillation gave a limiting purity of approximately 90 %.

Recommended Procedure

The sample containing 0.75-1.0 milliequivalents of peroxide is dissolved in acetic acid (10 ml) in a 250 ml Erlenmeyer flask which is then evacuated to 20 mm and filled with nitrogen. 15 ml of 0.1 *N* stannous chloride solution are added from a pipette and the flask immediately re-evacuated and filled with nitrogen, this latter procedure being twice repeated. After leaving for one hour at room temperature, a boiling solution consisting of 5 ml stock ferric solution, 1 g ammonium chloride and 45 ml water is added. The mixture is kept at 75° for 30 seconds, rapidly cooled and 10 ml phosphoric acid solution added. The ferrous iron is titrated with 0.05 *N* potassium dichromate solution using 6 drops of indicator solution, the end point being a sharp transition from green to violet. Blank determinations are carried out in a similar manner.

$$\% \text{ peroxide estimated} = \frac{(\text{Blank - titre}) \cdot \text{dichromate normality} \cdot \text{Mol.Wt. of peroxide} \cdot 100}{2000 \cdot \text{sample weight}}$$

Under these conditions the method has been shown to yield theoretical results by standardisation against several peroxides. The precision obtainable is shown in Table I. The same order of precision has been found in many routine analyses on autoxidised olefins and excellent correlation obtained between the hydroperoxide estimated and that calculated from the oxygen absorbed. In common with the ferrous and iodometric techniques, the stannous chloride method cannot be used to estimate dialkyl peroxides, no reduction of di-*tert.*-butyl peroxide being observed either at room temperature or at 80°.

TABLE I

STANDARDISATION OF THE STANNOUS CHLORIDE METHOD

Peroxide	% estimated {mean of 5 determinations}	Standard Deviation
tert.-Butyl hydroperoxide	99.9	0.30
Cumene hydroperoxide	99.0	0.40
Tetralin hydroperoxide	99.4	0.25
Hydrogen peroxide	100.3	0.25
Benzoyl peroxide*	99.7	0.50
Cyclohexene hydroperoxide	96.7	0.30

* determination carried out at 80° as reduction incomplete after 1 hour at room temperature.

DISCUSSION OF THE METHOD

The development of the standard procedure and the effect of variations in the experimental conditions are conveniently summarised point by point.

1. *The estimation of excess stannous chloride*

The methods previously used for this estimation have been titration with ferric or iodine solutions. Both involve the necessity of titrating in an inert atmosphere and the latter is not suitable in the presence of organic sulphur compounds. We have adopted a standard analytical procedure of adding excess ferric and titrating the resulting ferrous iron with potassium dichromate solution. To ensure complete stannous - ferric reaction at the particular acidities involved ammonium chloride as catalyst[42] and a minimum standing time of 30 seconds at 75° have been found necessary.

Blank determinations, carried out as under the recommended procedure, were found precise to ± 0.10 ml and accurate to within 0.10 ml of the stannous chloride titre when standardised directly. In practice the mean of several blanks for any given solvent was used with occasional control determinations.

2. *Reaction time*

The reaction between stannous chloride and the hydroperoxides examined is rapid in homogeneous solution at room temperature, being complete in all cases after 30 minutes. Further increase in the reaction time did not alter the results obtained as illustrated for a typical peroxide in Table II. The reduction of benzoyl peroxide, a typical acyl peroxide, was found to proceed appreciably more slowly but was complete after 30 minutes at 80°.

TABLE II

INFLUENCE OF REACTION TIME ON THE ESTIMATION OF *tert.*-BUTYL HYDROPEROXIDE IN ACETIC ACID

Reaction time	% estimated
0.5 hours at room temp.	99.7
1.0 ,, ,, ,, ,,	99.9
4.0 ,, ,, ,, ,,	99.7
6.0 ,, ,, ,, ,,	100.0

3. *Effect of acidity*

Owing to the extreme sensitivity of many organic hydroperoxides to mineral acids the optimum acidity at which to carry out the reduction was determined using cyclohexene hydroperoxide as a typical example. This peroxide in aqueous acetic acid solution, 0.5 *N* with respect to hydrochloric acid, was completely decomposed in a few minutes. However, as shown in Table III, no significant change was observed in the values estimated when the peroxide was reduced in solutions varying from 0.2*N* in hydrochloric acid. The recommended final acidity, 0.5*N*, is considered to leave a sufficient margin of safety for all peroxides.

TABLE III

EFFECT OF ACIDITY ON THE ESTIMATION OF CYCLOHEXENE HYDROPEROXIDE (93.5 % PURE) IN ACETIC ACID

Normality of reaction mixture with respect to mineral acid	% estimated
0	93.5
0.36	93.7
1.0	93.5
1.5	93.7
2.0	92.9
3.0	92.1
4.0	90.5

4. *Solvent*

An ideal solvent should have the following properties: — (a) water-miscibility to give a homogeneous reaction medium; (b) stability to potassium dichromate solution; (c) low volatility to facilitate the evacuation procedure. Acetic acid fulfilled these requirements satisfactorily but in certain kinetic investigations for which these techniques have been employed it was found necessary to use a non-acidic solvent. *tert.*-Butanol was used in these cases and found to give results of the same precision as acetic acid. However, an absolute error of 2-3 % was always encountered, this being thought to arise from a reaction of the type

$$R_3COH + R'OOH \rightarrow R_3COOR' + H_2O$$

Such reactions are known to occur between tertiary alcohols and hydroperoxides in the presence of mineral acid. Attempts to obviate this error by replacing the mineral acid in the stannous chloride solution with acetic acid were successful in some cases.

Estimations often need to be carried out on peroxides present in water-immiscible solvents such as hydrocarbons. The use of benzene as a solvent was therefore investigated and found to be satisfactory. Agitation for two hours either by shaking or by a magnetic stirrer was necessary for the more water-insoluble peroxides.

These various features of the estimation as brought out by the use of different solvents are illustrated for typical examples in Table IV.

TABLE IV

THE INFLUENCE OF THE SOLVENT ON THE ESTIMATION

Peroxide	Solvent	Reduction conditions at room temperature	% estimated
Tetralin hydroperoxide	Acetic acid	Standing for 1 hr.	99.4
,,	Benzene	Agitation for 2 hrs.	99.9
,,	*tert.*-Butanol	Standing for 1 hr.	97.8
Cumene hydroperoxide	Acetic acid	Standing for 1 hr.	99.0
,,	Benzene	Agitation for 2 hrs.	99.0
,,	*tert.*-Butanol	Standing for 1 hr.	97.3
Cyclohexene hydroperoxide*	Acetic acid	Standing for 1 hr.	93.7
,,	Benzene	Agitation for 2 hrs.	92.3
,,	*tert.*-Butanol	Standing for 1 hr.	91.1

* The sample of *cyclo*hexene hydroperoxide used was 93.5 % pure.

5. *Influence of the alcohol derived from the peroxide*

It will be observed in the recommended procedure that after the addition of the hot ferric solution to the reaction mixture a standard time of 30 seconds heating at 75° is allowed. There seems no reason at first sight why this temperature and excess ferric iron concentration should not be exceeded since an increase in either would ensure the more certain completion of the ferric-stannous reaction. With some peroxides, however, such increases gave rise to serious discrepancies in the form of low results. These peroxides were those producing β-γ unsaturated secondary alcohols on reduction and the discrepancies have been traced to the production of ferrous iron from the oxidation of these alcohols by ferric iron. Table V shows the extent of this reaction with Δ^2-cyclohexenol under conditions corresponding in all respects, except for the variables shown, with those of the excess stannous chloride determination in a typical peroxide analysis.

TABLE V

THE REACTION OF FERRIC IRON WITH Δ^2-CYCLOHEXENOL

Amount of Δ^2-cyclohexenol	Ferric concentration	Acidity of final mixture with respect to HCl	Time of heating	Ferrous iron produced in ml. 0.05 N $K_2Cr_2O_7$
a. 0.0005 moles	As R.P.* × 2	0.50 N	1 min. *a* 95°	0.35
„	„	„	2 „ „ „	1.05
„	„	„	3 „ „ „	2.65
b. „	As R.P. × 2	0.50 N	2 min. *a* 95°	1.05
„	„	0.65 N	„ „ „ „	1.86
„	„	1.00 N	„ „ „ „	3.05
„	„	1.40 N	„ „ „ „	3.90
c. „	As R.P.	0.30 N	½ min. *a* 75°	0.00
„	„	„	1 „ „ „	0.10
„	„	„	2 „ „ „	0.10
„	„	„	4 „ „ „	0.22
d. „	As R.P.	0.50 N	½ min. *a* 75°	0.14
„	„	0.80 N	„ „ „ „	0.18
„	„	1.20 N	„ „ „ „	0.20
„	„	1.60 N	„ „ „ „	0.18

* R.P. refers to the ferric iron concentration used in the recommended procedure, *viz.*, 5 ml of the stock ferric solution made up to 50 ml with ammonium chloride solution and added to the reaction mixture. 'As R.P. × 2' then indicates 10 ml of stock ferric solution made up to 50 ml and added to the reaction mixture.

Sections (a) and (b) in Table V show that the errors introduced by increasing the temperature can be serious, representing in the examples given between 2-25 % of a normal peroxide titre. It is also evident that the alcohol oxidation is favoured by an increase in the acidity of the medium. Sections (c) and (d) show that the error introduced under the recommended procedure is zero and still negligible over a considerable range of heating time and acidity.

The oxidation of Δ^2-cyclohexenol by ferric iron was examined also on a macro scale and found to proceed quite readily. The nature of the product is still in doubt but unexpectedly is not Δ^2-cyclohexenone.

6. *Effect of temperature*

The results are independent of reaction temperature over the range 0-80° except for those hydroperoxides giving rise to β-γ unsaturated secondary alcohols on reduction. Thus for tetralin and cyclohexene hydroperoxides in acetic acid the estimations at 80° were lower than those at room temperature by 4-5 %. That these differences were not due to an initial decomposition at the higher temperature was shown by the fact that cyclohexene hydroperoxide, reduced at room temperature and then heated at 80° for 1 hour before the estimation procedure, still showed the same decrease. The effect is derived from an alcohol oxidation analogous to that described above, in this case by stannic ion to regenerate some of the stannous ion previously oxidised by the peroxide.

Investigations again using Δ^2-cyclohexenol showed, as might be expected, that the oxidation with stannic ion is much less rapid than with ferric ion and moreover is suppressed almost entirely when *tert.*-butanol is used as solvent. Table VI illustrates these features as they affect the peroxide determinations under the various conditions. It can be seen with cyclohexene hydroperoxide for instance, that although the results in *tert.*-butanol at room temperature are lower than those in acetic acid due to the solvent effect discussed above, they show no significant variation with temperature because of the suppression of the stannic oxidation of the Δ^2-cyclohexenol.

TABLE VI

EFFECT OF INCREASING THE REACTION TEMPERATURE

Peroxide	Solvent	Temperature	% Estimated
Cyclohexene hydroperoxide	Acetic acid	Room temp.	93.8
,,	,,	80°	89.7
,,	*tert.*-butanol	Room temp.	91.0
,,	,,	80°	90.9
Tetralin hydroperoxide	Acetic acid	Room temp.	99.4
,,	,,	80°	95.7
Cumene hydroperoxide	Acetic acid	Room temp.	99.0
,,	,,	80°	99.4

7. *Sample size*

It was found convenient in some cases to reduce the sample size of peroxide below the range (0.75-1.0 milliequivalents) which gives the optimum accuracy under the standard conditions. Determinations carried out with the same experimental technique as before using 0.25-0.3 milliequivalents peroxide, 5 ml 0.1 *N* stannous chloride solution, 5 ml solvent, 0.15*M* stock ferric alum solution and 0.0167 *N* potassium dichromate gave satisfactory results for all the standard peroxides in Table I, with however a slightly lower precision than that found under the recommended procedure. The standard deviation of results expressed in percentage purity was of the order 1.0 on the reduced scale as compared with 0.3 on the normal scale.

The reduction of up to 30 g of peroxide has been carried out using 0.5 *N* stannous chloride solution. The results obtained by the titration of aliquot portions correspond closely with normal estimations on the same sample.

8. *Interfering substances*

In most experimental applications of the analytical method other substances, besides pure peroxide and solvent, will be present. Interference by such substances can occur either through their reduction with stannous chloride or their oxidation by potassium dichromate. The former would lead to high, the latter to low, results.

Substances investigated included aldehydes, ketones, primary, secondary and tertiary alcohols, carboxylic acids, olefins, thioethers, sulphoxides and sulphones.

Of these only aldehydes were found to be reduced at room temperature by the dilute stannous chloride solution employed. In amounts up to twice the molarity of a normal peroxide sample, typical aliphatic and aromatic aldehydes gave rise to errors corresponding to 0.2-0.3 ml 0.05 *N* potassium dichromate solution, *i.e.*, 1-2 % of the usual peroxide titre.

Substances liable to oxidative attack by potassium dichromate solution were limited to thioethers and primary alcohols. By shaking the solution with carbon tetrachloride immediately before titration thioethers passed into the organic layer and caused no interference in the resulting two-phase mixture even when present in 8 molar excess over the peroxide. Primary alcohols in equimolar amounts were oxidised to a negligible extent but gave rise to seriously low results in higher concentrations. In such cases one must resort to the iodometric titration of the excess stannous chloride.

The remaining substances could be present in large amounts without interference.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to Dr L. Bateman for his valuable advice and criticism. This work forms part of a programme of fundamental research undertaken by the Board of the British Rubber Producers' Research Association.

SUMMARY

A method employing stannous chloride as reductant has been developed for the analysis of organic peroxides and standardised against several peroxides of high purity. A detailed survey of the factors influencing the accuracy and the precision of the method has been made and a recommended procedure established.

RÉSUMÉ

Une méthode, utilisant le chlorure d'étain(II) comme réducteur, a été appliquée à l'analyse de peroxydes organiques et standardisée pour de nombreux peroxydes très purs. Les auteurs proposent une méthode appropriée, après avoir examiné en détail les facteurs influençant la précision du dosage.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode, welche Zinn(II)-Chlorid als Reduktionsmittel verwendet, wurde zur Analyse von organischen Peroxyden entwickelt und mit verschiedenen Peroxyden von hohem Reinheitsgrade standardisiert. Eine ausführliche Übersicht über die Faktoren, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen, wurde zusammengestellt und eine geeignete Arbeitsweise ausgearbeitet.

REFERENCES

[1] C. A. Young, R. R. Vogt, and J. A. Nieuwland, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 198.
[2] R. A. Chapman and W. D. McFarlane, *Can. J. Research*, 21B (1943) 133.
[3] J. Bolland, A. Sundralingam, D. A. Sutton, and G. R. Tristram, *I. R. I. Trans.*, 17 (1941) 29.
[4] R. F. Robey and H. K. Wiese, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 425.
[5] J. A. C. Yule and C. P. Wilson Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 23 (1931) 1254.
[6] C. H. Lea, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64 (1945) 106.
[7] E. M. Tanner and T. F. Brown, *J. Inst. Petroleum*, 32 (1946) 341.
[8] H. A. Laitinen and J. S. Nelson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 422.
[9] C. D. Wagner, H. L. Clever, and E. D. Peters, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 980.
[10] I. M. Kolthoff and A. I. Medalia, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3789.
[11] J. H. Skellon and E. D. Wills, *Analyst*, 73 (1948) 78.
[12] C. D. Wagner, R. H. Smith, and E. D. Peters, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 976.
[13] K. Nozaki, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 583.
[14] V. R. Kokatnur and M. Jelling, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1432.
[15] H. A. Liebhafsky and W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 190.
[16] H. Gelissen and P. H. Hermans, *Ber.*, 59B (1926) 63.
[17] S. Marks and R. S. Morrell, *Analyst*, 54 (1929) 503.
[18] F. E. Volz and W. A. Gortner, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 24 (1947) 417.
[19] R. French, H. Olcott, and H. Mattill, *Ind. Eng. Chem.*, 27 (1935) 724.
[20] M. E. Stansby, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 627.
[21] G. R. Greenbank and G. E. Holm, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (1934) 243.
[22] A. Taffel and C. Revis, *J. Soc. Chem. Ind.*, 50 (1931) 87T.

[23] D. H. Wheeler, *Oil and Soap*, 9 (1932) 89.

[24] A. W. Rowe and E. P. Phelps, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2078.

[25] A. Lips, R. A. Chapman, and W. D. McFarlane, *Oil and Soap*, 20 (1943) 240.

[26] C. H. Lea, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 (1946) 286.

[27] N. N. Dastur and C. H. Lea, *Analyst*, 66 (1941) 90.

[28] L. Lowen, L. Anderson, and R. W. Harrison, *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937) 151.

[29] L. H. Lampitt and N. D. Sylvester, *Biochem. J.*, 30 (1936) 2237.

[30] P. S. Panyutin and L. G. Gindin, *Bull. acad. sci. U.R.S.S.*, (1938) 841.

[31] L. A. O'Neill, Technical Paper No. 155, Research Association of British Paint, Colour and Varnish Manufacturers, (1948).

[32] S. Siggia, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 872.

[33] H. Von Pechman and L. Vanino, *Ber.*, 27 (1894) 1510.

[34] C. Engler and J. Weissberg, *Kritische Studien über die Vorgange der Autoxydation*, Braunschweig 1904.

[35] Y. R. Naves, *Parfums France*, 10 (1932) 225.

[36] H. N. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 568.

[37] H. Hock and O. Schrader, *Brennstoff-Chem.*, 18 (1937) 6.

[38] H. Koch and H. Pohl, *Brennstoff-Chem.*, 19 (1938) 201.

[39] H. Schildwächter, *Brennstoff-Chem.*, 19 (1938) 117.

[40] L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2639.

[41] W. Nussle, G. W. Perkins and G. Toennies, *Am. J. Pharm.*, 107 (1935) 29.

[42] Z. Szabo and E. Sugar, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 361.

Received January 22nd, 1951

ON THE ACCURACY OF ORGANIC MICROANALYTICAL METHODS

by

W. KIRSTEN

Institute of Medical Chemistry, University, Upsala (Sweden)

When a new-examined analyst begins to work with methods described in the literature he will often make the experience that he cannot obtain the same accurate results as the authors of the method have published. Generally he will suppose that his own lack of experience and skill is the cause of the higher errors. However, also the experienced analyst will often find that it is impossible to obtain this accuracy, though he works accurately according to the described procedures. There are generally several causes for this fact. Often the descriptions of the methods are incomplete. Details, which the author of the method has considered as unimportant have not been mentioned and can have a large influence upon the results. Or the analyst works with substances which are not so easily analyzed as those used by the author of the method. Such causes are often difficult to find out. Another cause is, however, given by the many different interpretations of the expression accuracy used by different authors.

In the author's experience the most generally used interpretation is the following: An accuracy of 0.3 % means, that the value of the expression

$$| \%\ \text{theory} - \%\ \text{found} |$$

in no case exceeds 0.3 % when pure samples are analyzed and when the apparatus is in good order. It seems, however, that this interpretation is not generally used. Sometimes the accuracy is calculated according to the formula

$$\left| \frac{\%\ \text{theory} - \%\ \text{found}}{\%\ \text{theory}} \times 100 \right|$$

which is the formula generally used in inorganic chemistry. And **Fischer**[1] claims in his determination method for carbon and hydrogen an accuracy of 0.02 % but reports analyses in his table in which the errors exceed the limits, calculated according to both formulas given above. His interpretation is probably that a figure such as the average error or the standard deviation lies within the limits.

For statistical reasons it is evident that the accuracy according to the two first definitions given above will become less good as the number of test analyses, carried out with the method, increases. These definitions seem therefore not to be good expressions for the accuracy of methods. Many authors have realized this and use therefore other characterisations. The most general are the standard deviation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{n}}$$

and the average error

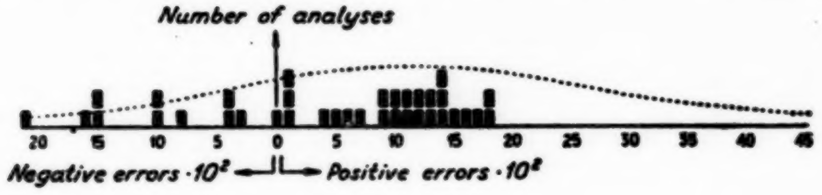
$$\eta = \frac{\Sigma \, |x|}{n}$$

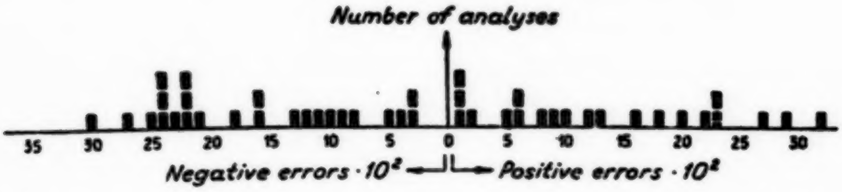
Both will determine the accuracy and are therefore well suited for this purpose. Another method is to give a table of analyses. If the analyses are really representative for the method it seems to the author, that this is by far the best manner to characterize the accuracy of methods, because the reader will have the possibility to follow the distribution of the errors with regard to different types of compounds or to different sizes of the samples or to other factors which possibly were of little interest to the author of the method and therefore may not have been mentioned, but which nevertheless might be of high interest for some other analyst. He can also see if compounds of the same type, which he intends to analyze, have been analyzed with the method, etc. etc.

A third reason for the failure of the analyst to obtain the accuracy claimed in publications is often given by the fact that the claimed accuracy is not correct. Some decades ago chemists said that analysis is no science but an art. This was due to the fact that many of the factors which influence results were unknown and many operations involved in the determinations were difficult and hazardous to carry out. Many analyses had to be discarded and these were not taken in account when the accuracy of a method was calculated, and they were also excluded from the tables of analyses. The prouder the analyst was of his art the more analyses were discarded and the finer became the tables. However, also now published tables are very often not representative for the methods. This is often caused by the fact that the industrial or scientific analyst is so overheaped with work, that he has no possibility to carry out long series of test analyses. When a method has to be published his only possibility to obtain a table of results is to take out all analyses of known compounds from his routine-work journal. However, as analyses on known compounds most frequently are carried out when the apparatus has been found to give bad results with routine samples, the figures obtained would be too bad and unrepresentative if all analyses were taken. He generally takes away the results which he feels lie beyond the limits of accuracy of the method. As this is a very subjective method, it is evident that representative tables seldom are obtained in this manner. Examples are given in Figs 1 and 2. Also two of the present author's own Tables [2, 3] have been prepared in this manner. Figure 1 shows the errors of the results given by UNTERZAUCHER[4] for his oxygen

References p. 493.

determination method. The distribution shows an accumulation around the error + 0.12 %. However, while the negative errors continue from this point down to —0.21 the positive errors are broken off at + 0.18. A considerable number of larger positive errors should have been expected in a normal distribution.





From the given results it cannot be calculated how many, because the declining tendency at the positive side of the given errors is not significant. The curve shows the least possible spreading interval which can be expected from the Figure. Fig. 2 shows the errors of the halogen determinations published by Safford and Stragand[5]. The authors claim no special accuracy, but the reader will obtain the impression from the table that the method is highly accurate. The experienced analyst cannot expect a high accuracy from the reported procedure because the weighing errors must be expected to be relatively high. No significant accumulation can be detected in the Figure which shows that very many analyses with larger errors than 0.3 % must have been discarded.

These examples are taken from a large number. Analysts who have to choose a method for their work can be recommended not only to look on the beautiful results in the tables, but also to draw a distribution curve of the errors. This will often give valuable informations.

Sometimes an analyst has made a modification of a method which definitely improved the accuracy. However, when he investigates his results, he finds that the accuracy obtained is considerably less good than that which other authors before have published for obviously less accurate methods. It is evident, that the temptation to discard analyses in order to obtain better figures must be considerable in such cases. *E.g.*, Wagner and Bühler[8] publish a method for the determination of chlorine, bromine and sulfur and state concerning the halogen method: "Der durchschnittliche Fehler aus 100 Analysen .... beträgt 0.08 %. Abweichungen über 0.15 % sind sehr selten." Besides the fact that the reported accuracy is rather high for the reported method a calculation of the distribution according to Gauss' distribution function will show, that an average error of

0.08 % would mean that 13 % of all errors must be higher than 0.15 %. For the sulfur the average error given is 0.10 % and errors higher than 0.15 % are said to be "selten". From the average error it can be calculated that 23 % of all errors must be higher than 0.15 %. It is a question of conscience if this can be called "sehr selten" resp. "selten" or not. In the same manner call PADOWETZ[9] and DIRSCHERL AND WAGNER[10] error frequencies of 15 % resp. 9 % for resp. "äusserst selten" and "sehr selten".

A consequence of this state of things is that the general opinion on the accuracy of methods is much too high. *E.g.*, for the determination of carbon and hydrogen according to the PREGL method an accuracy of 0.3% is generally claimed[6]. When WILLITS AND OGG[7] made an investigation sending out known samples to different laboratories for analysis they obtained a considerable statistical material. From the reported analyses an accuracy of 0.6 % can be calculated according to the first given definition. In the investigation all analyses had been carried out on known compounds, and the analysts had the possibility to adjust the equilibrium in their apparatuses for the compound to be analyzed. If several widely different substances had been used, *e.g.* behenic acid and hexachlorobenzene and the kind of the compounds had been unknown to the analysts, catastrophal results would probably have been obtained.

The present author has tried a considerable number of analytical methods and has controlled his assistants, who often had no education in analytical work, and when bad results were obtained it was always tried to find out the causes of the errors. It was found that in the overwhelming majority of the cases the causes of the errors had to be sought in the methods and not in the work of the analysts.

It seems that this is a deplorable state of things. Not only are young analysts discouraged when they begin their work and cannot obtain so good results as their chiefs expect from them, but other chemists consider often the analyst to be somewhat of a clown who boasts with the accuracy of his methods but obtains wrong results when a sample is given to him. And the jungle of unreliable informations on the accuracy of methods makes it extremely difficult for a young analyst to choose the most convenient method for his purposes. It can be mentioned, that recently much time and money was lost in the authors laboratory for the investigation of a method which had been favourably commented on in handbooks and papers, which however, was found unreliable.

The question is how matters can be changed. It can scarcely be claimed of the hard-working industrial analyst that he will carry out long series of test-analyses. Many valuable and desirable methods would probably never be published if such claims were raised. However, the analyst, who has the possibility should add a series of at least 20 test-analyses on different compounds — especially refractory compounds if possible — which have been carried out in strict succession without discarding any analyses. Weighings, readings and blank-corrections should be given for all analyses, and the standard deviation should be calculated. The author who has not these possibilities should give an exact description in which manner the tabulated results have been selected and how the accuracy claimed has been calculated. Much more reports on investigations of methods should be published. As such work is always going on in many laboratories, there is surely no lack of material. Also bad experiences should be published, and this also when the analyst has not been able to find out the causes of the bad results. A good place to publish such experiences seems to be the column *Quaestiones in foro* in this journal. It seems to the present author that the inauguration of this column is a step in the right direction, which, however, seems to have been observed quite too little by the analysts in the field. — Investigations, such as have been and are carried out by WILLITS AND OGG[7, 11, 12] are of high importance and should be continued in as large a scale as possible. And — last but not least — more responsibility with regard to the use of the word accuracy is desirable.

SUMMARY

There is a considerable disorder in the methods of calculating the accuracy of analytical methods. The accuracies claimed are very often too high. Causes of errors are more frequently found in the methods than in the work of the analysts. More accurate and reliable information on the accuracy of methods is desirable.

RÉSUMÉ

Il existe trop de manières d'exprimer la précision des méthodes analytiques. Les précisions données sont très souvent trop grandes. Les causes d'erreurs sont plus fréquemment dues aux méthodes elles-mêmes qu'à la façon de travailler des analystes. Il serait bon d'adopter une définition générale et précise pour déterminer la précision des méthodes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Genauigkeit analytischer Methoden wird auf sehr verschiedene Arten berechnet. Die angegebenen Genauigkeiten sind sehr oft zu hoch. Fehlerquellen sind öfter in den Methoden zu finden als in der Arbeit der Analytiker. Genauere und zuverlässigere Angaben über die Genauigkeit von Methoden wären sehr wünschenswert.

REFERENCES

[1] F. O. FISCHER, *Anal. Chemi.*, 21 (1949) 827.

[2] W. KIRSTEN, *Svensk Kem. Tid.*, 57 (1945) 69, Table I.

[3] W. KIRSTEN, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, 35 (1950) 217, Table II.

[4] J. UNTERZAUCHER, *Ber.*, 73 (1940) 391.

[5] H. W. SAFFORD AND G. L. STRAGAND, *Anal. Chemi.*, 23 (1951) 520.

[6] PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanlyse*, Wien, Verl. Julius Springer (1947) p. 17.

[7] C. O. WILLITS AND C. L. OGG, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 32 (1949) 579.

[8] H. WAGNER AND F. BÜHLER, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, 36/37 (1951) 641.

[9] W. PADOWETZ, *ibid.*, 36/37 (1951) 648.

[10] A. DIRSCHERL AND H. WAGNER, *ibid.*, 36/37 (1951) 628.

[11] C. O. WILLITS AND C. L. OGG, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 32 (1949) 56.

[12] C. O. WILLITS AND C. L. OGG, *ibid.*, 33 (1950) 179.

Received May 21st, 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LII. DOSAGE DU MERCURE

par

CLÉMENT DUVAL ET NGUYEN DAT XUONG

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

D'une vingtaine de méthodes conduisant à l'obtention du mercure métallique que l'on condense, collecte et pèse, nous n'avons gardé que 4 procédés comme modèle, à savoir: l'électrolyse, la réaction par l'iodure de potassium et l'acide sulfurique, par l'hydrazine et par l'acide hypophosphoreux.

Nous avons beaucoup utilisé les études très recommandables de CUCUEL[1] et de FRESENIUS ET JANDER[2] .La précipitation du chlorure mercurique par la benzidine et la tolidine paraît plutôt, d'après le mémoire d'HERZOG[3], être réservée au dosage de ces deux bases. Nous la laisserons donc de côté en ce qui concerne le mercure. Dans le même ordre d'idées, HOVORKA et SYKORA[4] ont étudié la précipitation de divers sels métalliques par l'isonitroso-3 méthyl-5 pyrazolone; il n'apparaît guère dans leur mémoire que ce réactif serve à doser gravimétriquement le mercure. Enfin, le dosage microchimique des vapeurs de ce corps dans l'air, suivant MOLDAWSKI[5], par absorption dans le brome et pesée du bromure mercurique, après séchage à froid, n'a pas été non plus envisagé. Ceci compris, notre note s'est cantonnée dans l'étude thermogravimétrique des précipitations suivantes:

A en mercure: a) par électrolyse, b) par le zinc et l'iodure de potassium, c) par l'hydrazine, d) par l'acide hypophosphoreux,
B du nitrate, puis de l'oxyde mercurique,
C du chlorure mercureux,
D en iodure mercurique,
E en iodate mercureux,
F par le periodate de potassium,
G en sulfure: a) par le sulfure d'ammonium, b) par le thiosulfate de sodium,
H par l'arséniate disodique,
I en mercurithiocyanate de cobalt,
J en mercurithiocyanate de zinc,

---

[*] Pour LI (Zirconium), voir J. STACHTCHENKO ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 410.

Bibliographie p. 505.

K en chromate mercureux,
L par le chromate de potassium ammoniacal,
M par le bichromate d'ammonium et la pyridine,
N par le sel de Reinecke,
O par un molybdate alcalin,
P par un tungstate alcalin,
Q par un vanadate alcalin,
R par l'iodure de cadmium et l'ammoniaque,
S par l'iodure de potassium, le sulfate de cuivre et l'éthylène diamine,
T par l'iodure de potassium, le sulfate de cuivre et la propylène diamine,
U par l'acide oxalique,
V par l'acide anthranilique,
W du chlorure mercurique par la pyridine,
X par le dithiane,
Y par le chlorure de cuivre-biguanide et l'iodure de potassium,
Z par le cupferron,
AA par le thionalide,
AB par la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine.

A cause de la volatilité du mercure et de ses dérivés, de la faible stabilité de ces derniers, il est remarquable que toutes les températures indiquées dans ce mémoire soient comparativement basses par rapport à celles données par les autres éléments.

A. Précipitation en mercure

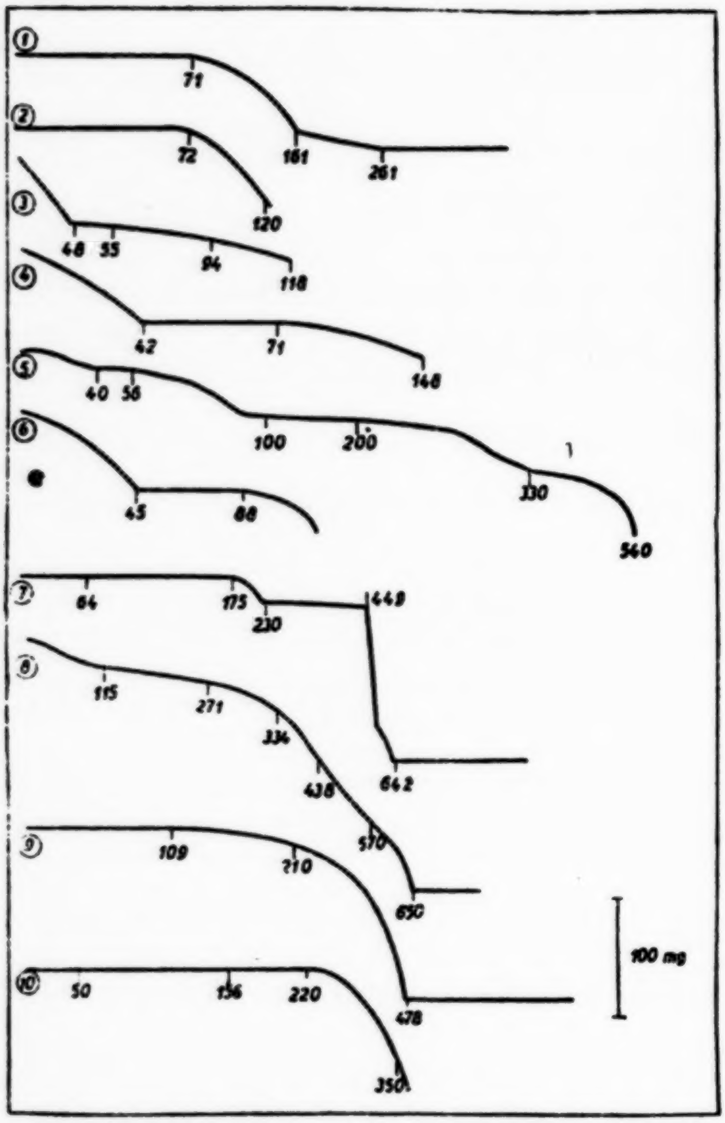
a) *par électrolyse.* Le mercure envisagé est déposé suivant la technique de VERDINO[6] sur une cathode de platine préalablement dorée. Le départ du mercure commence à se manifester entre 69 et 71° (Fig. 1); on observe toujours une brisure à 165° correspondant à un ralentissement dans l'évaporation. A 261°, l'or est complètement nettoyé et reprend son poids initial.

b) par le zinc, l'iodure de potassium et l'acide sulfurique. Le mercure est précipité par le procédé de FRANÇOIS[20], repris par DOURIS[21] dans le cas du cyanure. Sur la courbe (Fig. 2) la perte se manifeste dès 72°; à 120°, elle atteint 16 mg pour un poids initial de 121 mg.

c) *par l'hydrazine.* La méthode suivie est celle de DUCCINI[7] qui donne un mercure noir très divisé. Jusqu'à 48° (Fig. 3), nous observons le départ d'eau d'une manière régulière et le mercure s'agglomère en une goutte brillante qui ne conserve son poids intégral que jusqu'à 55°. C'est la température qu'il convient de ne pas dépasser dans cette sorte de dosage. Nous mesurons d'ailleurs les pertes suivantes sur la courbe: 5.6 mg à 94° et 13.2 mg à 118°, relativement à un poids initial de 126.3 mg.

d) *par l'acide hypophosphoreux.* La réduction est due à WINKLER[8]; à 71°, le mercure est complètement aggloméré et commence son dégagement. A 148°, la perte atteint 14 mg pour un poids initial de 127 mg.

Bibliographie p. 505.



Courbes de thermolyse des dérivés du mercure:
Fig. 1. Mercure déposé par électrolyse sur l'or;
Fig. 2. par la méthode de FRANÇOIS;
Fig. 3. par l'hydrazine;
Fig. 4. par l'acide hypophosphoreux;
Fig. 5. Nitrate mercurique;
Fig. 6. Iodure mercurique;
Fig. 7. Iodate mercureux;
Fig. 8. Periodate mercureux;
Fig. 9. Sulfure mercurique par le sulfure d'ammonium;
Fig. 10. Sulfure mercurique par la méthode de CATTELAIN

B. Pesée de l'oxyde issu du nitrate

MARIGNAC[9] a imaginé de peser l'oxyde provenant de la dissociation de l'azotate mercurique. La méthode paraît sans intérêt de nos jours pour l'analyse; nous ne l'envisagerons donc qu'au point de vue inorganique.

Chauffé lentement, le nitrate mercurique est sec dès 40°, quoique très déliquescent; il n'est stable que jusqu'à 56°; sa dissociation s'achève sensiblement à 89°. De 100 à 200°, le palier horizontal traduit la zone d'existence de l'oxyde HgO. A son tour, cet oxyde se dissocie suivant une réaction bien connue depuis des siècles et la réaction s'achève brusquement à 540°, le creuset étant vide. (Fig. 5)

C. Précipitation en chlorure mercureux

Rappelons que ce sel peut être pesé après séchage jusqu'à 130°. Certains donnaient 100-105°; d'autres proposaient le séchage à froid dans le dessicateur.

La courbe de sublimation est fournie dans l'article Halogènes[14]. Ce chlorure peut servir à doser le chlore, le mercure et, d'une manière indirecte, les phosphites (T. DUPUIS ET C. DUVAL)[13,14]. Nous préconisons la méthode de WINKLER[8].

D. Précipitation en iodure mercurique

Le mode opératoire suivi est celui de LIVERSEDGE[11] ou de PJANKOW[12]; la méthode est critiquée par WENGER et CIMERMAN[11]. Le séchage doit se faire à 40°, dans l'étuve, d'après ces auteurs. La courbe inscrite (Fig. 6) avec le précipité nous indique qu'il est généralement sec à 45°. A cette température commence un palier bien horizontal qui s'étend jusqu'à 88°. La sublimation commence alors et se poursuit rapidement. Nous proposons ce palier pour le dosage automatique du mercure.

E. Précipitation en iodate mercureux

Le précipité est préparé suivant le procédé de G. et P. SPACU[15] à l'aide de l'iodate de potassium. Ces auteurs proposent le séchage à froid dans le vide tandis que GENTRY ET SHERRINGTON[16] recommandent de maintenir pendant une heure à 140°. En fait, la courbe enregistrée (Fig. 7) indique que le sel est stable jusqu'à 175° en donnant un palier rigoureusement horizontal qui peut convenir très bien pour le dosage automatique du mercure.

La destruction se fait ensuite en quatre temps pour s'achever à 642°, température à laquelle le creuset se vide complètement. La portion comprise entre 230° et 449°, qui correspond vraisemblablement à l'iodure mercurique, est constituée par un palier incliné; ce dernier se sublime et se dissocie.

F. Précipitation par le periodate de potassium

Le précipité de formule supposée $(IO_6)_2Hg_5$ est préparé suivant la méthode de WILLARD ET THOMSON[17] qui indiquent de le sécher pendant 3 heures à 100°. En réalité, la courbe de la Fig. 8 se montre sans cesse décroissante jusqu'à 650° quand le creuset est complètement vide. La courbe ne présente aucun palier horizontal; nous proposons d'abandonner la méthode.

G. Précipitation en sulfure

a) *par le sulfure d'ammonium.* Les différents auteurs qui ont étudié ce précipité recommandent de le sécher à 100°, 105°, 110° ou 115°. Certains prétendent qu'après un chauffage de 2 heures à 130°, il n'y a pas de variation de poids. La courbe enregistrée avec ce précipité (Fig. 9), préalablement séché à l'air, présente un palier rigoureusement horizontal jusqu'à 109°; après quoi, la dissociation se produit d'abord lentement jusqu'à 210°, puis, s'accélère brusquement vers 300-310° et, à 478°, le creuset est vide.

b) *par le thiosulfate de sodium.* Suivant la technique décrite par CATTELAIN[19], on précipite du sulfure que cet auteur propose de sécher à 100°; mais, le produit est incomparablement plus robuste que le précédent puisque la dissociation ne commence à se manifester qu'à 220°. On pourra utiliser, en vue d'un dosage automatique, le palier horizontal compris entre 75° et 220° (Fig. 10).

H. Précipitation par l'arséniate disodique

Le précipité jaune formé avec le nitrate mercurique doit être séché entre 95° et 100°, d'après PRETZFELD[22] qui l'a proposé pour la gravimétrie, quoique les résultats quantitatifs aient été fort contestés par WENGER ET CIMERMAN[11]. La courbe de la Fig. 11 indique que cet arséniate $(AsO_4)_2Hg_3$ est stable jusqu'à 418°; toutefois, si le poids à 418° est le même qu'à 45°, on constate entre ces températures, une variation de poids avec maximum, vers 151°. Cette variation est de l'ordre de 0,8 mg sur 171 mg de précipité; après quoi, le mercure, puis, l'anhydride arsénieux se dégagent, avec variation brusque d'allure à 878°; le creuset est complètement vidé à 945°.

I. Précipitation en mercurithiocyanate de cobalt

La précipitation de ce complexe, d'après LAMURE[23], donne, comme nous l'avons mentionné à l'article Cobalt (R. DUVAL ET C. DUVAL)[24], un palier horizontal allant de 50 à 200° que l'on peut recommander pour le dosage automatique du cobalt ou du mercure.

J. Précipitation en mercurithiocyanate de zinc

La formation de ce sel est déjà signalée à l'article Zinc (DE CLERCQ ET DUVAL)[25]; le mode opératoire suivi est celui de JAMIESON[26]. Rappelons que ce sel complexe est stable jusqu'à 270°, mais, le palier n'étant pas rigoureusement horizontal, il est difficile de s'en servir pour les dosages.

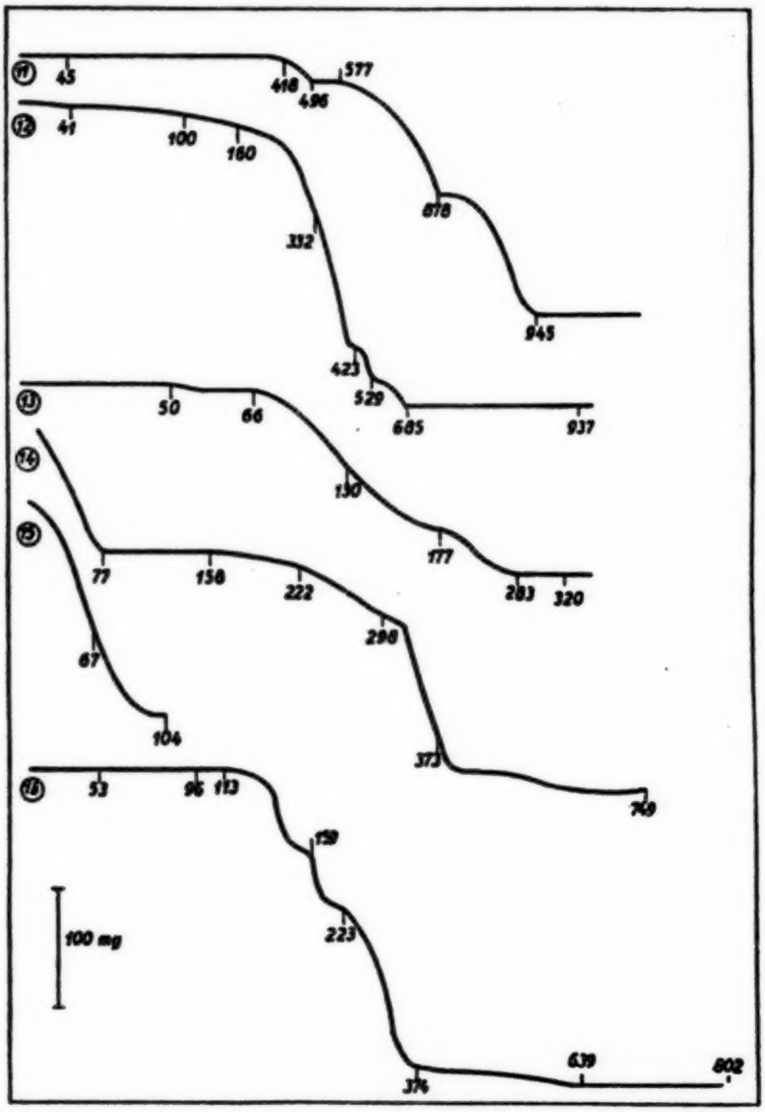
K. Précipitation en chromate mercureux

Ce sel, comme nous l'avons marqué dans l'article Chrome (DUPUIS ET DUVAL)[27] est parfaitement stable de 52° à 256° avec la formule CrO_4Hg_2. Il perd ensuite du mercure et de l'oxygène de 256 à 671°, le résidu étant le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3.

L. Précipitation en chromate de dimercuri-ammonium

Le mode opératoire suivi pour obtenir le précipité de formule $CrO_4(NHg_2)_2.2H_2O$,

Bibliographie p. 505.



Courbes de thermolyse des dérivés du mercure:
Fig. 11. Arséniate; Fig. 12. Chromate de dimercuri-ammonium; Fig. 13. Bichromate de mercure-dipyridine; Fig. 14. Reineckate; Fig. 15. Oxalate; Fig. 16. Anthranilate

est dû à LITTERSCHIED[28] qui propose d'effectuer le séchage jusqu'à poids constant à 100°. La courbe tracée (Fig. 12) avec ce corps nous montre qu'un tel procédé de dosage n'est pas correct car, le corps formé perd du poids sans cesse jusqu'à 680° où commence le palier horizontal de l'oxyde vert Cr_2O_3. La courbe laisse apparaître deux changements brusques de direction vers 410° et vers 529°. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

Bibliographie p. 505.

M. Précipitation en bichromate de mercure-dipyridine

Nous avons mis en œuvre le procédé de SPACU ET DICK[29] qui recommandent de maintenir le précipité dans le dessicateur à froid. La courbe tracée (Fig. 13) présente un très court palier entre 56 et 66° correspondant bien à la formule $Cr_2O_7[Hg(C_5H_5N)_2]$. La destruction commence aussitôt et, à 320°, il ne reste dans le creuset que l'oxyde vert de chrome Cr_2O_3.

Nous proposons cette méthode pour le dosage automatique du mercure, le précipité se formant et se lavant fort bien.

N. Précipitation par le sel de Reinecke

Le précipité rose de formule $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]_2Hg$ a été formé d'après les données de MAHR[30], reprises par KRUPENIO[31]; d'après ces auteurs, on doit sécher à 105-110° avant pesée. La courbe que nous avons tracée (Fig. 14) est d'accord avec ces données; après le départ d'eau de mouillage, le reineckate de mercure présente un palier horizontal entre 77° et 158°, palier qui peut convenir, non seulement au dosage gravimétrique du mercure, mais aussi à son dosage automatique. Après 158°, la destruction se poursuit rapidement, surtout entre 350° et 400°. A 749°, le creuset ne contient plus que de l'oxyde vert Cr_2O_3 que l'on peut peser à titre de contrôle.

O. Précipitation en molybdate mercureux

Comme nous l'avons fait remarquer dans l'article Molybdène (DUPUIS ET DUVAL)[32], le palier s'étendant entre 75 et 135° n'est pas relatif au molybdate mercureux pur, mais, à un mélange de ce corps avec l'azotate basique de mercure.

P. Précipitation en tungstate mercureux

Rappelons que d'après l'article Tungstène (DE CLERCQ ET DUVAL)[33], la courbe de pyrolyse de ce sel est toujours décroissante jusqu'à 880°, température à laquelle il ne reste plus que de l'anhydride WO_3 dans le creuset.

Q. Précipitation en vanadate mercureux

Nous avons indiqué à l'article Vanadium (DUVAL ET MORETTE)[34] que ce corps n'a pas de formule définie et qu'il commence à perdre de l'eau, du mercure et de l'acide azotique à partir de 60°. La méthode est très précise pour doser le vanadium sous forme d'anhydride V_2O_5, mais, inversement, elle paraît difficilement utilisable pour doser le mercure.

R. Précipitation en mercuri-iodure de cadmium-tétrammine

Le complexe de formule $(HgI_3)_2[Cd(NH_3)_4]$ est stable, comme il est dit dans l'article Cadmium (DUVAL)[35] jusqu'à 69°. Il paraît seulement convenir pour le dosage du cadmium.

Bibliographie p. 505.

S. Précipitation en mercuri-iodure de cupri-diéthylène diamine

Le sel complexe de formule $[HgI_4][CuEn_2]$, formé d'après SPACU ET SUCIU[36], doit être séché à froid dans le dessicateur à vide, comme nous l'avons expliqué, d'autre part, dans l'article Cuivre (MARIN)[38].

T. Précipitation en mercuri-iodure de cupri-dipropylène diamine

Ce précipité de formule $[HgI_4][CuPn_2]$, formé d'après G. ET P. SPACU[37] est étudié à l'article Cuivre (MARIN)[38]. Rappelons qu'il est stable jusqu'à 157° et que le palier horizontal qui lui correspond peut être employé pour le dosage automatique, soit du cuivre, soit du mercure.

U. Précipitation en oxalate mercureux

Le précipité de formule $C_2O_4Hg_2$ a été préparé suivant la méthode de PETERS[39]; SPACU ET SPACU[15]. Après la perte d'eau de mouillage, il explose avec une extrême violence, à 104°, dès qu'il est complètement sec. Il faut donc le sécher à froid dans le dessicateur ou tout au moins au-dessous de 100° avec contrôle de la température (Fig. 15).

V. Précipitation en anthranilate mercurique

La précipitation de cet anthranilate $(C_7H_6O_2N)_2Hg$ se fait d'après FUNK ET RÖMER[40] qui suggèrent de sécher pendant une demi-heure à 105-110°. Ce résultat est compatible avec la courbe de thermolyse tracée sur la Fig. 16. Nous y voyons que cet anthranilate ne se décompose pas avant 113°; toutefois, le palier initial n'est pas rigoureusement horizontal; le précipité commence par gagner du poids jusque vers 96° (ce qui exclut son emploi pour le dosage automatique); le gain d'oxygène est faible et de l'ordre de 1 mg sur 268 mg; la destruction s'opère ensuite brusquement; le mercure s'échappe de 113° à 159°, puis, la matière organique brûle progressivement et le creuset est complètement vidé à 639°.

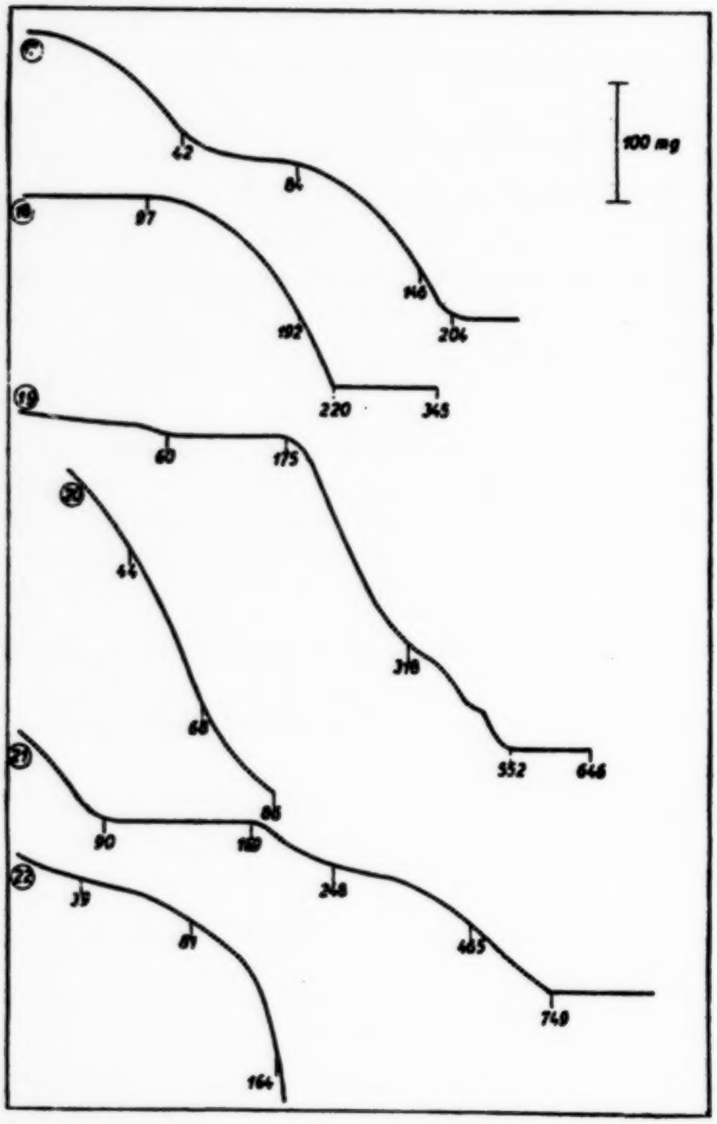
W. Précipitation en chlorure de mercure-pyridine

La précipitation et la pesée du mercure sous forme de complexe $Cl_2Hg(C_5H_5N)$, suivant RYAZANOW ET PYSHCHEVA[41] ne sont pas à recommander. En effet, la courbe de thermolyse (Fig. 17) est sans cesse décroissante jusqu'à 204°, température à laquelle le creuset est complètement débarrassé.

X. Précipitation par le dithiane

Suivant la technique de SCHROYER ET JACKMAN[43], nous avons précipité le mercure bivalent avec le dithiane, synthétisé lui-même d'après la méthode de BOUKNIGHT ET SMITH[42]. Le composé de formule $Cl_2Hg.C_4H_8S_2$ n'est stable que jusqu'à 97°; il se détruit ensuite rapidement, comme on le voit sur la courbe (Fig. 18), et, à 220°, le creuset est vide.

Bibliographie p. 505.



Courbes de thermolyse des dérivés du mercure:
Fig. 17. Chlorure de mercure-pyridine;
Fig. 18. Complexe avec le dithiane;
Fig. 19. Mercuriiodure de cuivre-biguanide;
Fig. 20. Cupferronate;
Fig. 21. Complexe avec le thionalide;
Fig. 22. Complexe avec la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine

Y. *Précipitation en mercuri-iodure de cuivre-biguanide*

Après une légère perte d'humidité, le précipité rose formé d'après la technique de Bhaduri et Rây[44], présente un palier bien horizontal (Fig. 19) allant de 60° à 175°, se prêtant parfaitement au dosage automatique. Le réactif est facile à obtenir et économique et le précipité se lave fort bien. Après 175°, la décomposition commence activement et, à 552°, le creuset ne renferme plus que de l'oxyde de cuivre noir CuO. Nous ne sommes pas toutefois de l'avis des auteurs précédents qui admettent la perte d'une molécule d'eau, à 105°, par le précipité.

Z. *Précipitation par le cupferron*

Cette méthode se ramène à un dosage électrolytique, d'après Pinkus et Katzenstein[45]. Nous avons essayé de chauffer le cupferronate (Fig. 20) pour obtenir un palier, mais, le corps se détruit avant d'être complètement sec.

Bibliographie p. 505.

AA. Précipitation par le thionalide

Nous avons suivi le mode opératoire de **Berg et Roebling**[46] pour obtenir le précipité de formule $Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$, corps qui filtre parfaitement bien. La courbe de thermolyse, représentée par la Fig. 21, montre que ce complexe est stable entre 90° et 169°; elle présente un palier horizontal qui peut convenir au dosage automatique du mercure. La température de 105° indiquée par les auteurs est donc correcte. Au-dessus de 169°, la matière organique se détruit; le mercure s'échappe et, à 749°, le creuset est complètement vidé.

AB. Précipitation par la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine

Nous proposons d'abandonner cette méthode car la courbe (Fig. 22) relative au précipité formé d'après **Das-Gupta**, est sans cesse décroissante. Le réactif se montre d'obtention difficile et nous ne sommes pas sûrs que la méthode indiquée pour sa synthèse, conduise à la formule annoncée[47].

Remerciements

Nous remercions chaleureusement **Mlle Sadet** qui a fait la synthèse du dérivé de cuivre-biguanide et M. **Nutten** (Birmingham) qui nous a procuré de la propylène diamine.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Le tableau (p. 504) résume les réactifs précipitants du mercure, les formes de pesée et les limites de température. Les réactifs marqués d'un astérisque sont proposés pour le dosage automatique du mercure.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont fourni, à l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, les courbes de pyrolyse des précipités servant à doser gravimétriquement le mercure. Ils rejettent les méthodes employant un periodate, un molybdate, un vanadate, le cupferron et la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine. Ils ne considèrent que quatre méthodes sur les 21 proposées pour précipiter du mercure métallique. La dissociation du nitrate mercurique n'est pas intéressante du point de vue analytique; elle est conservée à titre de renseignement purement inorganique. Le sulfure mercurique présente des stabilités différentes suivant l'agent de précipitation. Les auteurs étudient enfin dix méthodes de dosage automatique du mercure et accordent leur préférence aux réactifs suivants: thionalide, sel de Reinecke, chlorure de cuivre-biguanide, propylène diamine.

SUMMARY

With the help of the **Chevenard** thermobalance, the authors have traced the pyrolysis curves of the precipitates which are used for the gravimetric determination of mercury. The methods in which a periodate, a molybdate, a vanadate, cupferron, and 2-chloro-7-methoxy-5-thiolacridine are used, have been rejected. Only four methods out of the 21 proposed for the precipitation of metallic mercury have been considered. The dissociation of mercuric nitrate has no interest from the ana-

Bibliographie p. 505.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Electrolyse	Hg	<70°
Zinc + Iodure de potassium	Hg	<72°
Hydrazine	Hg	<55°
Acide hypophosphoreux	Hg	<71°
Acide nitrique	HgO	100°-200°
Acide chlorhydrique	Cl_2Hg_2	<130°
*Iodure de potassium	I_2Hg	45°-88°
*Iodate de potassium	$(IO_3)_2Hg_2$	<175°
Periodate de potassium	aucune	aucune
Sulfure d'ammonium	SHg	<109°
*Thiosulfate de sodium	SHg	75-220°
Arséniate disodique	$(AsO_4)_2Hg_3$	45-418°
*Thiocyanate de cobalt	$[Hg(SCN)_4]Co$	50-200°
Thiocyanate de zinc	$[Hg(SCN)_4]Zn$	<270°
*Chromate de potassium	CrO_4Hg_2	52-256°
Chromate de potassium ammoniacal	aucune	aucune
*Bichromate d'ammonium + Pyridine	$Cr_2O_7[Hg(C_5H_5N)_2]$	56-66°
*Sel de Reinecke	$[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]_2Hg$	77-158°
Molybdate alcalin	aucune	aucune
Tungstate alcalin	WO_3	>880°
Vanadate alcalin	aucune	aucune
Iodure de cadmium ammoniacal	$(HgI_3)_2[Cd(NH_3)_4]$	<69°
Iodure de potassium + Sulfate de cuivre + Ethylène diamine	$[HgI_4][Cu\ En_2]$	à 20°
*Iodure de potassium + Sulfate de cuivre + Propylène diamine	$[HgI_4][Cu\ Pn_2]$	<157°
Acide oxalique	$C_2O_4Hg_2$	<100°
Anthranilate de sodium	$(C_7H_6O_2N)_2Hg$	<113°
Pyridine	$Cl_2Hg(C_5H_5N)$	aucune
Dithiane	$Cl_2Hg.C_4H_8S_2$	<97°
*Chlorure de cuivre-biguanide + iodure de potassium	$[HgI_4][Cu(C_2N_5H_7)_2]$	60-175°
Cupferron	aucune	aucune
*Thionalide	$(C_{12}H_{10}ONS)_2Hg$	90-169°
Chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine	aucune	aucune

lytical, but only from the inorganic point of view. The stability of mercuric sulphide differs according to the various precipitating reagents used. Ten methods for the automatic determination of mercury have finally been examined, those in which thionalide, Reinecke's salt, copper biguanide chloride, and propylenediamine are used being recommended.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD die Pyrolysekurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Quecksilberbestimmung dienen. Die Methoden, welche ein Perjodat, ein Molybdat, ein Vanadat, Cupferron und 2-Chloro-7-methyl-acridin-5-thiol verwenden, werden verworfen. Nur vier der 21 zur Fällung des metallischen Quecksilbers vorgeschlagenen Methoden werden in Betracht gezogen. Die Dissoziation des Mercurinitrates ist für die Analyse bedeutungslos und lediglich vom Standpunkt der anorganischen Chemie interessant.

Bibliographie p. 505.

Das Mercurisulfid zeigt, je nach dem verwendeten Fällungsmittel, verschiedene Stabilität. Schliesslich werden zehn Methoden zur automatischen Bestimmung des Quecksilbers untersucht und die folgenden Reagentien vorgezogen: Thionalid, Reineckesalz, Kupferdiguanidochlorid und Propylendiamin.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Cucuel, *Mikrochem.*, 13 (1933) 321.
[2] R. Fresenius et G. Jander, *Handbuch der anal. Chemie*, 1945, Berlin. Band IIb, S. 342.
[3] W. Herzog, *Chem. Ztg.*, 50 (1926) 642.
[4] H. Hovorka et V. Sykora, *Collection Czechoslov. Chim. Communs.*, 11 (1939) 124.
[5] B. L. Moldawski, *C.B.*, 102-1 (1931) 1644.
[6] A. Verdino, *Mikrochem.*, 6 (1928) 5.
[7] C. Duccini, *Gazz. chim. ital.*, 43-11 (1913) 693.
[8] L. W. Winkler, *Z. anal. Chem.*, 64 (1924) 262.
[9] C. Marignac, *Ann.*, 72 (1849) 61.
[10] S. G. Liversedge, *Analyst*, 33 (1908) 217.
[11] P. Wenger et C. Cimerman, *Helv. Chim. Acta*, 14 (1931) 718.
[12] W. A. Pjankow, *C.B.*, 108-1 (1937) 3523.
[13] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 256.
[14] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 615.
[15] G. et P. Spacu, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 30.
[16] C. H. R. Gentry et L. G. Sherrington, *Analyst*, 70 (1945) 419.
[17] H. H. Willard et J. J. Thompson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3 (1931) 398.
[18] J. Volhard, *Ann.*, 255 (1889) 255.
[19] E. Cattelain, *J. Pharm. Chim.*, 22 (1935) 454.
[20] M. François, *J. Pharm. Chim.*, 18 (1918) 129; 21 (1920) 85.
[21] R. G. Douris, *Ann. Chim. Anal.*, 23 (1941) 238.
[22] C. J. Pretzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 25 (1903) 198.
[23] L. Lamure, *Bull. soc. chim. France*, (1946) 661.
[24] R. Duval et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951), sous presse (Cobalt).
[25] M. De Clercq et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951), sous presse (Zinc).
[26] G. S. Jamieson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1919) 296.
[27] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 345.
[28] F. M. Litterschied, *Arch. Pharm.*, 241 (1903) 306.
[29] G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 76 (1929) 273.
[30] C. Mahr, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 241.
[31] N. S. Krupenio, *Zavodskaya Lab.*, 7 (1938) 161.
[32] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 176.
[33] M. De Clercq et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951), sous presse (Tungstène).
[34] C. Duval et A. Morette, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 490.
[35] C. Duval. *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 194.
[36] G. Spacu et G. Suciu, *Z. anal. Chem.*, 78 (1929) 329.
[37] G. et P. Spacu, *Z. anal. Chem.*, 89 (1932) 187.
[38] Y. Marin, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 29 Novembre 1949.
[39] C. A. Peters, *Am. J. Sci.*, 9 (1900) 401; *Z. anorg. Chem.*, 24 (1900) 402.
[40] H. Funk et F. Römer, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 85.
[41] I. P. Ryazanov et M. V. Pyshcheva, *C.A.*, 35 (1941) 6892.
[42] J. W. Bouknight G. McP. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 28.
[43] J. B. Schroyer et R. M. Jackman, *J. Chem. Educ.*, 24 (1947) 146.
[44] A. Bhaduri et P. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, 22 (1945) 229.
[45] A. Pinkus et M. Katzenstein, *Bull. soc. chim. Belg.*, 39 (1930) 179.
[46] R. Berg et W. Roebling, *Angew. Chem.*, 48 (1935) 597.
[47] S. J. Das-Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 43.

Reçu le 23 octobre 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LIII. DOSAGE DES DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Ce mémoire se rapporte au dosage gravimétrique des ions cyanhydrique, thiocyanique, cyanique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique.

A. Ion cyanhydrique CN^-

Par pesée du cyanure d'argent. Nous avons déjà envisagé cette méthode dans l'article Argent[1]. Le dégagement de cyanogène ne commence à se manifester qu'à 237°. R. Fresenius, dans son traité d'analyse[2] recommande de sécher à 100°, ce qui est correct.

B. Ion thiocyanique SCN^-

Par pesée du thiocyanate d'argent. Cette question a également été envisagée dans l'article Argent[1]; le palier horizontal de thiocyanate s'étend jusqu'à 224°, température à laquelle commence le départ de soufre. Van Name[3] avait donné 115° pour température de séchage.

Par pesée du thiocyanate cuivreux. Rappelons[4] que ce thiocyanate est stable jusqu'à 300° et que le palier qui lui correspond n'est pas rigoureusement horizontal. Divers auteurs, au lieu de le peser directement, le transforment en sulfate SO_4Cu ou en oxyde CuO.

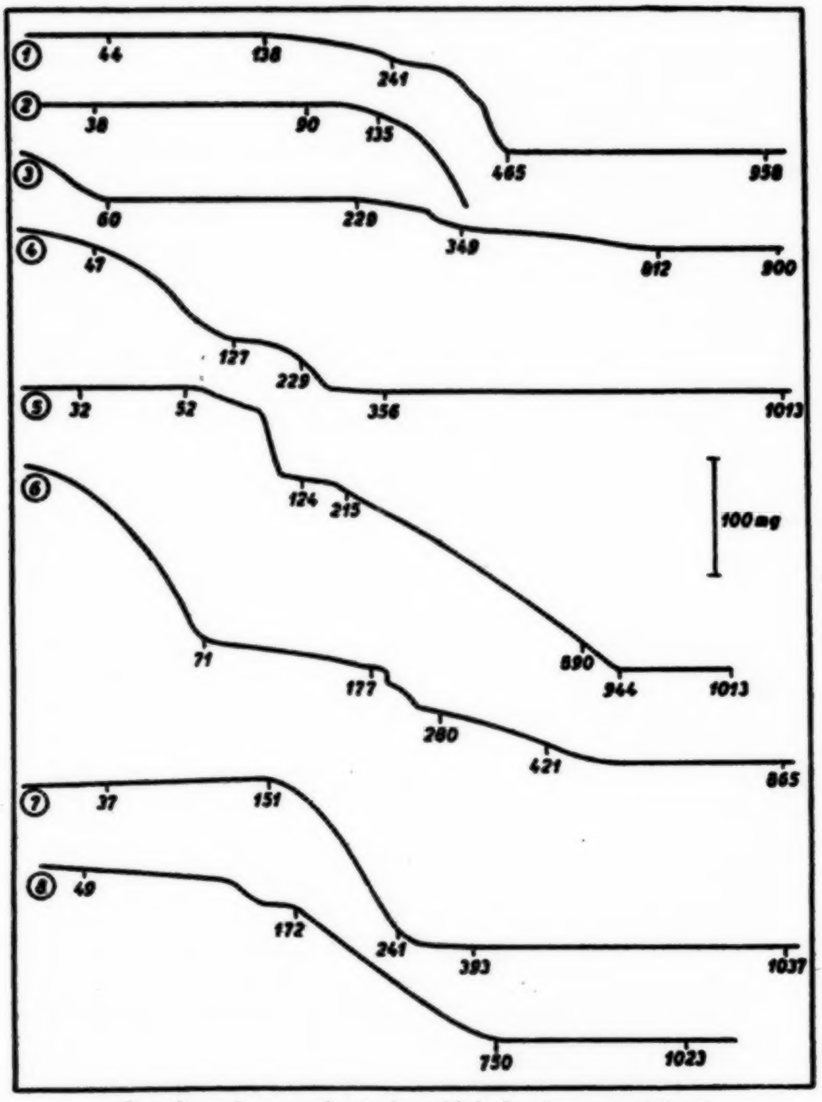
Par pesée du sulfate de baryum. Cette question a déjà été traitée également[5]. Suivant les échantillons, il faut compter sur des températures comprises entre 780° et 1200° pour obtenir le poids constant. La température initiale du palier dépend de la nature et du poids des matières adsorbées.

Par pesée du thiocyanate de nickel-pyridine. Comme nous l'avons dit déjà dans l'article Nickel[6], le dérivé de formule $(SCN)_2\,Ni(C_5H_5N)_4$, formé d'après Spacu[7]

---

* Pour LII (Mercure), voir C. Duval et N. Dat Xuong, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 494.

Bibliographie p. 510.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cyanogène:
Fig. 1. Cyanate d'argent; Fig. 2. Hydrazodicarbonamide; Fig. 3. Ferrocyanure d'argent; Fig. 4. Ferrocyanure lutéocobaltique; Fig. 5. Ferrocyanure de benzidine; Fig. 6. Ferricyanure d'argent; Fig. 7. Ferricyanure lutéocobaltique; Fig. 8. Ferricyanure de benzidine

Bibliographie p. 510.

n'est stable que jusqu'à 63°. Il faut donc effectuer le séchage dans le dessicateur comme le recommande l'auteur. On peut aussi peser sous la forme $(SCN)_2Ni(C_5H_5N)_3$ à condition de maintenir le précipité entre 110° et 130°.

C. Ion cyanique CNO^-

Par pesée du cyanate d'argent. En suivant le mode opératoire de STAGG[8], nous avons obtenu un précipité blanc CNOAg, se prêtant à l'obtention de la courbe de la Figure 1. Celle-ci accuse un poids constant jusqu'à 138°, mais le dégagement de cyanogène ne devient important qu'après 240° et l'argent métallique apparaît à 465°. La courbe 1 du cyanate ressemble beaucoup à celle du cyanure d'argent et peut servir au dosage automatique.

Par pesée de l'hydrazodicarbonamide. En opérant suivant le mémoire de LEBOUCQ[9], nous avons obtenu un précipité blanc, filtrant bien, correspondant à la formule NH_2-CO-NH-NH-CO-NH_2 du diamide de l'acide hydrazine-dicarboxylique. Il donne à l'enregistrement la courbe de la Figure 2; celle-ci présente un palier bien horizontal jusqu'à 91°; la perte est ensuite très faible jusqu'à 135°; après quoi, la vitesse de décomposition augmente rapidement et le creuset est vide à 600°. Il ne faut pas dépasser 90° pour le séchage du précipité.

D. Ion ferrocyanhydrique $[Fe(CN)_6]^{-4}$

Par pesée du ferrocyanure d'argent. La double décomposition entre le ferrocyanure de potassium et l'azotate d'argent donne un précipité blanc que l'on traite comme l'indique CASTIGLIONI[10]. D'après la courbe de la figure 3, le ferrocyanure d'argent présente un palier bien horizontal s'étendant de 60° à 229°, satisfaisant pour l'exécution d'un dosage automatique avec la formule $[Fe(CN)_6]Ag_4$. Au-dessus de 229° se produit la décomposition et vers 812°, on arrive au palier du mélange d'oxydes de fer et d'argent.

Par pesée du ferrocyanure lutéocobaltique. HYNES, MALKO ET JANOWSKI[11] indiquent de sécher ce sel à 110° ou de calciner le mélange $8Co_3O_4.9Fe_2O_3$. La première solution est inacceptable car la courbe de la Figure 4 montre nettement que la substance perd du poids jusqu'à 356°. La seconde est satisfaisante pour toute température comprise entre 356° et 1013°.

Par pesée du ferrocyanure de benzidine. Nous avons opéré comme l'indique CUMMING[12], mais, contrairement à cet auteur, notre précipité blanc ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sa formule est donc tout simplement $[Fe(CN)_6]H_4.3Bzd$. De plus, nous proposons pour l'avenir de ne pas détruire ce précipité, et, par suite, de ne pas peser sous forme d'oxyde Fe_2O_3 ce qui fournit un facteur analytique trop désavantageux. La courbe tracée (Fig. 5) avec ce précipité montre qu'il est stable jusqu'à 52° avec la formule ci-dessus. Le palier à peu près horizontal vers 124° ne correspond sans doute qu'à un mélange avec le poids moléculaire apparent de 650 pour un atome-gramme de fer. L'oxyde Fe_2O_3 apparaît à 944°.

Bibliographie p. 510.

E. Ion ferricyanhydrique $[Fe(CN)_6]^{-3}$

Par précipitation avec l'argent. Préparé par double décomposition entre le ferricyanure de potassium et l'azotate d'argent, d'après CASTIGLIONI[10], ce sel est instable et perd du cyanogène dès la température ordinaire, ce qui laisse des doutes sur son individualité. La courbe de la Figure 6 qui se rapporte au précipité est décroissante jusqu'à 500° où commence le palier à peu près horizontal relatif aux mélanges d'oxydes de fer et d'argent.

Par pesée du ferricyanure lutéocobaltique. La précipitation s'effectue par double décomposition entre le chlorure lutéocobaltique et le ferricyanure de potassium. Le précipité jaune d'or, cristallisé, formé d'après MURGULESCU ET DRAGULESCU[13] doit être, d'après ces auteurs, séché à froid, dans le vide. En fait, il ne se décompose qu'à partir de 151° en donnant au-dessus de 593°, un mélange d'oxydes de fer et de cobalt. Jusqu'à 151°, la droite obtenue monte sans cesse. Le gain d'oxygène s'élève à 3 mg sur 136 mg. Elle ne peut donc pas servir pour le dosage automatique (Fig. 7).

Par précipitation avec la benzidine. Nous avons répété la méthode de CUMMING ET GOOD[14], mais, contrairement à ce qui se passe dans le cas du ferrocyanure, le précipité bleu-noir obtenu est un mélange perdant du poids dès la température ordinaire (Fig. 8). L'oxyde de fer apparaît déjà à 750°. C'est la forme de dosage qu'il convient de garder.

Le tableau ci-dessous résume les différentes formes de dosage des composés à base de cyanogène. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour le dosage automatique.

Ion	Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
CN^-	*Nitrate d'argent	CNAg	<237°
SCN^-	*Nitrate d'argent	SCNAg	<224°
	Sulfate de cuivre	SCNCu	<300°
	Chlorure de baryum	SO_4Ba	780-1200°
	*Sulfate de nickel + pyridine	$(SCN)_2Ni(C_5H_5N)_4$	<63°
	id.	$(SCN)_2Ni(C_5H_5N)_3$	110-130°
CNO^-	*Nitrate d'argent	CNOAg	<138°
	*Semicarbazide	NH_2-CO-NH-NH-CO-NH_2	<90°
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	*Azotate d'argent	$[Fe(CN)_6]Ag_4$	60-229°
	Chlorure lutéocobaltique	$8Co_3O_4.9Fe_2O_3$	356-1013°
	*Benzidine	$[Fe(CN)_6]H_4.3Bzd$	<52°
	id.	Fe_2O_3	>944°
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	Nitrate d'argent	aucune	aucune
	Chlorure lutéocobaltique	$[Fe(CN)_6][Co(NH_3)_6]$	<151°
	Benzidine	Fe_2O_3	>750°

Bibliographie p. 510.

RÉSUMÉ

L'auteur étudie la thermolyse des précipités servant à déterminer pondéralement les ions cyanhydrique, thiocyanique, cyanique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique et relève 7 nouvelles méthodes de dosage automatique.

SUMMARY

The author has studied the pyrolysis of the precipitates used for the gravimetric determination of the cyanide, thiocyanate, cyanate, ferrocyanide, and ferricyanide ions. Seven new methods for the automatic determination are proposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Thermolyse der Niederschläge, welche zur gravimetrischen Bestimmung der Cyanid-, Thiocyanat-, Cyanat-, Ferrocyanid- und Ferricyanidionen dienen, wurden untersucht und sieben neue Methoden für die automatische Bestimmung hervorgehoben.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Y. Marin, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 393.
[2] R. Fresenius, *Quant. Analyse*, 6ème Edition, page 301.
[3] G. Van Name, *Am. J. Sci.*, 10 (1901) 451.
[4] Y. Marin, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 29 novembre 1949.
[5] S. Peltier, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 360.
[6] R. Duval, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 71.
[7] G. Spacu, *Bul. Soc. stiinte Cluj*, 1 (1922) 314.
[8] H. E. Stagg, *Analyst*, 71 (1946) 557.
[9] J. Leboucq, *J. Pharm. Chim*, 5 (1927) 531.
[10] A. Castiglioni, *Z. anal. Chem*, 126 (1943) 61.
[11] W. A. Hynes, M. G. Malko, L. K. Yanowski, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 356.
[12] W. M. Cumming, *J. Chem. Soc.* (1924) 240.
[13] I. G. Murgulescu, C. Dragulescu, *Z. anal. Chem.*, 123 (1942) 272.
[14] W. M. Cumming, W. Good, *J. Chem. Soc.*, (1926) 1924.

Reçu le 9 novembre 1950

THE USE OF THIOCYANIC ACID IN PAPER PARTITION CHROMATOGRAPHY

I. THE R_F VALUES OF SOME COMMON CATIONS

by

E. C. MARTIN

Sydney Technical College, N.S.W. (Australia)

DISCUSSION

As the thiocyanate ion readily forms complexes with many cations it was considered that the use of thiocyanic acid in an alcohol water mixture should give an interesting series of R_F values. LINSTEAD and co-workers[1] found that 4 % potassium thiocyanate in pyridine gave a satisfactory separation of the alkaline earth metals, but no other reference to the use of thiocyanate has been found in the literature.

EXPERIMENTAL

The solvent was prepared as follows: 50 g KCNS "chemically pure" was dissolved in 50 ml distilled water and filtered into a 250 ml separating funnel. 100 ml of freshly distilled *n*-butanol was added and 9.5 ml 36*N* H_2SO_4 added, dropwise, with continuous swirling. The mixture was cooled, shaken thoroughly and allowed to settle. Much of the sulphate precipitated as K_2SO_4 and by carefully decanting the liquid layers to a second separating funnel the butanol rich layer was separated. It was filtered and gave a clear yellow solution of thiocyanic acid in butanol water mixture. The solvent was stable over about a fortnight and then threw out a pale yellow precipitate.

On diluting 2 ml of this solvent with 100 ml water and titrating with 0.1*N* NaOH it was found to be approximately 2.1 *N*. After titration this solution gave no precipitate with $BaCl_2$ solution so the concentration of sulphate ions was considered to be negligibly small. No tests for the presence of cyanogen were done.

The technique described by RUTTER[2] was used; the chromatograms being developed on 12.5 cm Whatman's No. 1 filter paper. The time of development was about 1½ hours, at temperatures between 18° C and 25° C.

The cations were present as nitrates in all cases with the exception of chromium which was present as chloride. About 0.05 mg of cation was used in each case.

The position of the metal ion at the end of the period of development was found by exposing the air dried paper first to ammonia vapour and then to hydrogen sulphide.

The results obtained are shown in Table I. They are the average of eight measurements taken at intervals of about 45° around the paper.

References p. 512.

TABLE I

R_F VALUES OF CATIONS

Cation	R_F value	Cation	R_F value
Fe^{+3}	1.00	As^{+3}	0.54
Ni^{+2}	0.42	Sb^{+3}	0.96
Co^{+2}	1.00	Bi^{+3}	0.96
Cr^{+3}	0.23	Hg^{+2}	1.00
Cu^{+2}	1.00	Pb^{+2}	nil
Cd^{+2}	1.00	Ag^{+}	1.00

Copper and silver formed precipitates which immediately redissolved and travelled at the liquid front. The chromatogram for silver was done in the dark to prevent decomposition of the silver complex by light.

Lead formed a precipitate which did not move.

Iron, nickel, cobalt and chromium formed deeply coloured complexes and their progress was evident from the coloured band which formed. The chromium complex was so stable that no sulphide precipitate formed from the treatment described above.

Bismuth and iron both left streaky trails as far behind as R_F 0.5 but the main part of the metal travelled at the liquid front.

CONCLUSION

The R_F values of Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cr^{+3}, Cu^{+2}, Cd^{+2}, As^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}, Hg^{+2}, Pb^{+2}, Ag^{+}, have been determined on filter paper using a $2.1N$ solution of thiocyanic acid in butanol as developing agent. These results suggest possible methods for the separation and solvent extraction of some of the above metals in mixtures, notably silver from lead.

Further work is contemplated with this reagent.

SUMMARY

The preparation and use of thiocyanic acid in butanol water mixture is described and the R_F values of twelve common cations found using the technique of RUTTER[2] with this reagent, are given.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit la préparation et l'utilisation d'une solution d'acide thiocyanique dans un mélange de butanol et d'eau. Il donne les valeurs de R_F obtenues pour douze cations courants, par la technique de RUTTER[2], à l'aide du réactif proposé.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung und Anwendung einer Lösung von Thiocyansäure in einer Mischung von Wasser und Butanol wird beschrieben. Die R_F-Werte, welche mit der RUTTER'schen Arbeitstechnik[2] mit Hilfe dieses Reagenzes für zwölf gewöhnliche Kationen ermittelt wurden, werden angeführt.

REFERENCES

[1] R. P. LINSTEAD *et al.*, *Nature*, 162 (1948) 691.
[2] L. RUTTER, *Analyst*, 75 (1950) 37.

Received December 21st, 1950

IDENTIFICATION OF SULFONAMIDES BY X-RAY POWDER PHOTOGRAPHS

by

J. C. DE WIJS*

Willem Smit & Co's Transformatorenfabriek N.V. Nijmegen (Netherlands)

INTRODUCTION

As the sulfonamides belong to a very important group of chemo-therapeutic agents many methods for their identification have been described in the literature. Up to the present X-ray diffraction, which in the past years has been used as a most useful tool for analytical purposes, has not been applied to these substances.

In this paper the powder diffraction patterns of a number of important sulfonamides are reported together with a short discussion on their identification in mixtures.

The sulfonamides used in this study are chiefly precipitated commercial products, except sulfamerazine, which was purified by crystallisation.

EXPERIMENTAL

All samples were sieved through a 200-mesh screen in order to obtain smooth diffraction lines. For the photographs the samples were mounted on thin glass fibres with the aid of a little paraffin oil. This substance has the advantage that it gives no disturbing diffraction pattern as is the case with vaseline or canada balsem.

The X-ray powder photographs were made in a cylindrical camera of 9 cm diameter in which the specimen could be rotated.

All exposures were made with CuKα-radiation ($\lambda = 1.542$ A), filtered by nickel foil and collimated by a slit of 0.8 mm width. With the X-ray tube operating at 40 KV and 20 mA an exposure time of one hour was sufficient to give clear diffraction patterns on Kodak Industrex "type D" X-ray film.

From the measurements of the distances between the corresponding diffraction lines on both sides of the central X-ray beam the interplanar spacings were calculated on the usual way. The cutoff due to the construction of the camera permitted to obtain only spacings less than 11 A.

The relative intensities of the diffraction lines on each film were estimated visually and indicated as strong(s), medium(m), faint(f), very faint(vf) and extremely faint(ef).

DISCUSSION

The powder diffraction data for thirteen sulfonamides investigated are listed in Table I. In Table II the interplanar spacings of the three strongest diffraction lines in decreasing order of intensity are given. Examination of these data shows that each sulfonamide has its own characteristic diffraction pattern and that they can be distinguished by the three strongest lines of their pattern. Thus this proves that the identification of these compounds by X-ray powder photographs is very effective. The pattern of a sodium salt of a sulfonamide can be readily distinguished from that of the sulfonamide itself. The same is the case between a sulfonamide and its monomethyl- and dimethyl-compounds, *e.g.* sulfadiazine (= sulfapyrimidine), sulfamerazine (= sulfamethylpyrimidine) and sulfadimethylpyrimidine.

---

* Now at: Lederinstituut T.N.O., Waalwijk (Netherlands).

In order to investigate whether it is possible to identify the sulfonamides in mixtures we have made powder photographs of mixtures which contain 25, 50 and 75 per cent of the two compounds sulfaguanidine and sulfamerazine, sulfanilamide and sulfadimethylpyrimidine and of sulfadiazine and phthalylsulfathiazole respectively.

TABLE I

INTERPLANAR SPACINGS AND INTENSITIES OF SULFONAMIDES

Sulfanilamide		Sulfaguanidine		Sulfadiazine		Sodium Sulfadiazine		Sulfadimethylpyrimidine	
spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.
8.50	s	6.50	s	6.90	m	10.2	s	9.60	s
6.20	s	5.45	m	6.21	ef	7.5	vf	5.94	m
4.96	s	4.45	s	5.43	m	6.41	vf	5.25	f
4.60	s	4.15	s	4.67	m	5.42	m	4.85	m
4.24	s	3.77	s	4.17	m	4.83	vf	4.50	s
3.93	s	3.65	s	3.88	m	4.29	m	4.18	f
3.31	f	3.09	s	3.63	vf	3.98	m	3.85	vf
3.13	m	2.93	vf	3.43	f	3.57	m	3.61	s
2.95	m	2.85	f	3.26	f	3.13	f	3.41	m
2.82	f	2.76	vf	3.15	f	2.98	f	3.10	m
2.70	f	2.62	f	3.04	f	2.82	vf	2.92	f
2.56	f	2.54	vf	2.91	ef	2.70	ef	2.59	f
2.48	ef	2.34	f	2.71	vf	2.63	vf	2.40	f
2.16	f	2.25	f	2.60	vf	2.49	vf	2.29	vf
2.08	vf	2.19	f	2.48	vf	2.35	vf	2.23	vf
2.01	vf	2.14	f	2.36	vf	2.27	ef	2.17	vf
1.89	f	2.06	f	2.28	ef	2.16	vf	2.05	f
1.82	ef	1.98	vf	2.07	vf	2.08	ef	1.99	f
1.78	ef	1.92	vf	2.01	ef	2.03	ef	1.92	vf
1.74	ef	1.85	vf	1.96	ef	1.94	ef	1.86	vf
1.64	ef	1.80	vf	1.91	ef	1.88	vf	1.82	vf
1.58	ef	1.74	vf	1.84	ef	1.81	ef	1.76	vf
1.53	ef	1.71	vf	1.78	ef	1.76	ef	1.72	vf
1.47	ef	1.64	vf	1.72	ef	1.72	ef		
1.43	ef	1.60	vf						
1.39	ef	1.55	ef						
		1.50	ef						
		1.46	vf						

TABLE I (continued)

Sulfamethyl-thiazole		Sulfamethyl-izole		Sulfamerazine		Sulfasuccidine		Sodium sulfathiazole	
spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.
9.00	f	7.80	m	7.25	s	8.90	s	6.85	s
7.80	s	5.75	f	6.17	m	6.80	ef	4.59	m
6.80	m	5.17	f	5.65	vf	5.00	m	4.50	s
5.70	m	4.53	s	5.20	m	4.63	m	3.77	s
4.86	m	4.06	f	4.44	m	4.08	m	3.39	vf
4.34	s	3.63	f	4.16	f	3.82	m	3.03	m
3.89	m	3.38	m	3.94	m	3.60	m	2.88	vf
3.56	m	3.22	m	3.71	m	3.21	m	2.67	f
3.37	m	2.96	f	3.24	f	2.76	vf	2.55	f
3.03	m	2.70	vf	3.06	vf	2.58	vf	2.44	vf
2.90	m	2.59	f	2.91	f	2.46	vf	2.35	ef
2.72	m	2.48	vf	2.76	f	2.20	vf	2.22	ef
2.55	m	2.29	f	2.56	vf	2.08	ef	2.12	ef
2.43	m	2.18	ef	2.45	vf	2.03	ef	2.03	ef
2.31	f	2.09	ef	2.36	vf	1.98	ef	1.95	ef
2.05	vf	2.01	vf	2.20	ef	1.88	ef	1.89	ef
2.03	f	1.96	ef	2.11	ef	1.82	ef	1.84	ef
1.90	vf	1.91	ef	2.03	vf			1.82	ef
1.87	vf	1.85	vf	1.98	ef			1.70	ef
1.83	vf	1.78	vf						
1.78	vf	1.68	vf						
1.73	vf								
1.69	vf								

TABLE I (continued)

Phthalylsulfa-thiazole		Sulfathiazole		Sulfacetamide	
spacing	int.	spacing	int.	spacing	int.
8.80	m	5.95	m	7.85	m
6.25	f	4.92	f	5.41	s
5.60	s	4.67	vf	4.27	m
4.84	m	4.44	f	4.09	m
4.39	s	4.11	m	3.73	ef
4.10	m	3.81	f	3.52	m
3.81	f	3.52	m	3.26	m
3.47	s	3.36	f	2.97	f
3.25	vf	2.93	ef	2.85	f
2.89	f	2.74	f	2.71	f
2.63	vf	2.50	f	2.55	vf
2.50	vf	2.42	ef	2.20	vf
2.36	ef			2.06	vf

TABLE II

INTERPLANAR SPACINGS OF THE THREE STRONGEST LINES OF SULFONAMIDES IN DECREASING ORDER OF INTENSITY

Compound	1st line	2nd line	3rd line
Sodium sulfadiazine	10.2	4.29	5.42
Sulfadimethylpyrimidine	9.60	4.50	3.61
Sulfasuccidine	8.90	4.63	3.21
Sulfamethylthiazole	7.80	5.70	4.34
Sulfamerazine	7.25	6.17	5.20
Sulfadiazine	6.90	3.88	5.43
Sodium sulfathiazole	6.85	4.50	3.77
Sulfaguanidine	6.50	4.55	4.15
Sulfathiazole	5.95	4.11	3.52
Sulfacetamide	5.41	7.85	4.27
Sulfamethylizole	4.53	3.38	3.22
Sulfanilamide	3.93	6.20	4.96
Phthalylsulfathiazole	3.47	5.60	4.39

From an examination of the diffraction patterns of these mixtures it follows that both components can be identified undoubtedly only when they are present in equal amounts; in these cases at least all stronger diffraction lines of the two compounds were clearly visible. But in mixtures which contain one of the sulfonamides in minor quantities it is not possible to distinguish these components with certainty; mostly only the diffraction lines of the component in excess could be recognized. In some cases, *e.g.* in the mixture 25 % sulfadiazine + 75 % phthalylsulfathiazole only one of the three strongest diffraction lines of the minor component was faintly visible, but the appearance of one line is not enough for an absolute determination of a compound by X-ray analysis.

It is concluded from these observations that the X-ray method may be used succesfully for the identification of sulfonamides when present as a single substance, but that in mixtures identification is possible only if both components are present in nearly equal amounts.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to the following firms who kindly put samples of their products at my disposal: The N.V. Amsterdamsche Chininefabriek, the „Daro" Pharmaceutische Fabriek, both at Amsterdam, the Draga N.V. at Diemen (Netherlands) and the A. S. Syntetic at Grindsted (Denmark) by their agency the N.V. Rotterdamsche Agentuur en Handel Maatschappij.

The author is indebted to Willem Smit & Co's Transformatorenfabriek N.V. at Nijmegen for the use of the facilities of her laboratory during this work.

SUMMARY

The X-ray powder diffraction patterns of thirteen sulfonimades are given. These patterns are characteristic for each individual compound and therefore may be used for identification.

In mixtures of two sulfonamides both components can be determined only when they are present in nearly equal amounts.

RÉSUMÉ

Les spectres Debye de treize sulfonamides sont décrits. Au moyen de ces spectres, il est possible de distinguer chacune de ces substances.

Dans les mélanges binaires, les deux substances peuvent être identifiées, mais seulement quand les quantités sont à peu près équivalentes.

ZUSAMMENFASSUNG

Von dreizehn Sulfonamiden werden die Röntgenpulverdiagramme mitgeteilt. Jeder Sulfonamide hat ein eigenes Pulverdiagram, welches für seinen Nachweis gebraucht werden kann. In Gemischen von zwei Sulfonamiden sind beide Komponenten nur dann erkennbar wenn sie in ungefähr gleicher Menge vorhanden sind.

Received November 9th, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS

VIII. NEW METHOD FOR THE ELECTROLYTIC DETERMINATION OF THALLIUM

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa. (U.S.A.)

The methods that have been proposed for the electrolytic determination of thallium have not been satisfactory. The deposition of thallium as the oxide on the anode from acidic solutions is incomplete[1,2]. The deposition of thallium as the metal on the cathode is unreliable, because metallic thallium is oxidized so rapidly that the deposit cannot be accurately weighed[3]. The deposition of thallium on amalgamated cathodes[5,6] is useful in the separation of thallium rather than its determination[4], since amalgams cannot be readily dried without loss of mercury.

In this paper a reliable and accurate method is proposed for the electrolytic determination of thallium. In this proposed method the thallium is deposited as the oxide on the anode from an ammoniacal ammonium nitrate solution containing copper ions which act as a depolarizer and prevent the deposition of metallic thallium on the cathode. It was discovered that some copper deposited with the thallic oxide, hence a correction must be made for that element. To make this correction the thallic oxide deposit is dissolved in nitric acid, and the solution electrolyzed for copper. Better results for thallium were obtained by using a 3 ml excess of ammonium hydroxide for the deposition of thallium under 0.02 g, and a 10 ml excess of ammonium hydroxide for the deposition of thallium over 0.02 g.

For the method described in this paper it is immaterial whether the thallium is present in the thallous or thallic state. Ordinarily, thallic compounds are precipitated as brown thallic hydroxide when ammonia is added[7]. In the preliminary investigation of the method, however, it was found that in the presence of ammonium nitrate thallic salts gave no precipitate on the addition of ammonia. The thallic solutions used by the author were obtained by dissolving thallic oxide deposits in nitric acid (without the addition of hydrogen peroxide).

References p. 520.

EXPERIMENTAL

A standard solution of thallous sulfate was prepared by dissolving 3.087 g of thallous sulfate in water and diluting to 500 ml. The solution was standardized by precipitating the thallium (in a 25 ml aliquot) as thallous chromate from a slightly ammoniacal solution as described by HILLEBRAND AND LUNDELL[5]. The solution was found to contain 0.00498 g of thallium per ml.

Various aliquots of standard thallium solution were pipetted into 300 ml electrolytic beakers. 100 ml of water, 20 ml of nitric acid and 20 ml of copper nitrate solution (made by dissolving 50 g of $Cu(NO_3)_2.5H_2O$ in 500 ml of water) were added. The solutions were made alkaline to litmus paper with ammonium hydroxide and an excess of ammonium hydroxide added. 3 ml excess ammonium hydroxide was used for thallium under 0.02 g, and 10 ml excess ammonium hydroxide was used for thallium over 0.02 g. The solutions were diluted to 190 ml, and were electrolyzed at 2 amperes for 1 hour, using platinum gauze cathodes (50 mm in height and 50 mm in diameter) and platinum gauze anodes (50 mm in height and 25 mm in diameter). During the electrolysis the solutions were stirred. The anodes were immersed in water and in alcohol, dried at 160° C for 20 minutes, cooled, and weighed. The deposits were then dissolved in a mixture of 15 ml of nitric acid (1 to 1) and 5 ml of hydrogen peroxide (3 %). The solutions were boiled for a few minutes, diluted and electrolyzed for copper. The amount of copper found was deducted from the weight of the deposit, and the thallium calculated. The factor for converting thallic oxide to thallium is 0.8949. The results obtained for thallium, and the amounts of copper found in the thallic oxide deposits are shown in Table I.

TABLE I

DEPOSITION OF THALLIUM

Thallium Present g	Thallium Found g	Copper Found in Deposit g
0.1992	0.1995	0.0135
0.1992	0.1990	0.0101
0.0996	0.0992	0.0105
0.0996	0.0996	0.0134
0.0498	0.0503	0.0050
0.0498	0.0498	0.0021
0.0100	0.0098	0.0002
0.0100	0.0097	0.0019
0.0020*	0.0019	0.0000
0.0020*	0.0019	0.0005

* Aliquot from solution prepared by diluting standard solution ten times.

In order to be sure that all the thallium had deposited, the electrolytes were tested for thallium in the following manner. The solutions were made acid with sulfuric acid, and 5 ml excess sulfuric acid added. The copper was then removed by electrolyzing for 1 hour. The solutions were evaporated to strong fumes of sulfuric acid to remove the nitric acid. Water and sulfurous acid (to reduce the thallium to the thallous state) were added, and the excess sulfurous acid destroyed by boiling. The solutions were neutralized with ammonium hydroxide and 2 ml excess ammonium hydroxide added. Potassium chromate was added and the solutions were allowed to stand overnight. In no case was the slightest precipitate obtained.

References p. 520.

INTERFERENCES

Arsenic, chlorides and phosphates interfere with the method by inhibiting the deposition of the oxide. Manganese, lead, bismuth, and more than 3 mg of antimony interfere by contaminating the deposit. The use of the method is not recommended when large amounts of aluminum and iron are present, since aluminum and iron hydroxides may occlude some thallium. Tin will be precipitated as metastannic acid by the nitric acid and can be filtered off.

SUMMARY

An accurate method for the electrolytic determination of thallium is described. The thallium is deposited on the anode as the oxide from an ammoniacal ammonium nitrate solution containing copper ions, which act as a depolarizer and prevent the deposition of metallic thallium on the cathode. It was discovered that some copper deposited with the thallic oxide, hence a correction must be made for that element.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode précise pour le dosage électrolytique du thallium. Le thallium se dépose à l'anode sous forme d'oxyde. L'électrolyse s'effectue en solution ammoniacale de nitrate d'ammonium, en présence d'ions cuivre, agissant comme dépolarisant et évitant le dépôt du thallium métallique sur la cathode. Une partie du cuivre se dépose avec l'oxyde de thallium, il est nécessaire d'introduire une correction.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine genaue Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Thalliums wird beschrieben. Das Thallium wird an der Anode als Oxyd aus einer ammoniakalischen Ammoniumnitratlösung welche Kupferionen enthält ausgeschieden. Die Kupferionen wirken als Depolarisator und verhindern die Abscheidung von metallischem Thallium an der Kathode. Es wurde festgestellt, dass sich etwas Kupfer mit dem Thallium III-oxyd abscheidet, sodass eine Korrektur für dieses Element angebracht werden muss.

REFERENCES

[1] J. Besson, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1226.
[2] A. Chretien and Y. Longi, *Bull. soc. chim.*, 11 (1944) 241.
[3] A. Classen, *Quantitative Analysis by Electrolysis*, John Wiley and Sons, New York, 1913, p. 170.
[4] W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley and Sons, New York, 1929, p. 376.
[5] *Ibid.*, p. 377.
[6] G. W. Morden, *J. Am. Chem. Soc.*, 31 (1909) 1045.
[7] A. B. Prescott and O. C. Johnson, *Qualitative Chemical Analysis*, D. Van Nostrand Co., New York, 1933, p. 192.

Received January 12th, 1951

REVUE DE LIVRES

Les méthodes semi-micro dans l'analyse organique quantitative, par R. **Belcher et** A. L. **Godbert**, traduit de l'anglais par G. **Mangeney**, préfacé par E. **Kahane**. Une brochure de XII-267 pages 14 × 22, avec 42 figures. 1951. Dunod, Paris, 920 ffr.

Ce remarquable petit ouvrage écrit par deux savants qui connaissent bien leur métier, traduit par un ingénieur qui possède lui-même la pratique de la semimicro, constitue une bonne mise au point des dosages organiques portant sur 30 à 50 mg de substance. Les méthodes présentées, bien étudiées au laboratoire industriel et d'université, peuvent et doivent rendre des services précieux à l'heure où les microbalances sont encore si rares et où les gens susceptibles de les utiliser sont encore plus rares.

Du point de vue précision et rapidité, la semimicro ne le cède en rien à la micro classique instituée par **Pregl** et son école; elle nécessite 10 fois plus de substance mais elle ne demande qu'une balance au 1/100 de mg.

Le livre que nous venons de parcourir se recommande par sa grande clarté et par des schémas fort simples. Le fait d'avoir été mis en application sous la direction du professeur **Cecil Wilson** lui donne en outre une précieuse garantie. L'impression est bonne et le papier se présente comme sérieux.

Après avoir décrit la balance et le matériel de dosage, les auteurs traitent de la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des halogènes, des cendres et de l'humidité. On passe ensuite au dosage classique de quelques groupements fonctionnels (méthoxyle, acétyle, carboxyle), à la détermination des points fixes et du poids moléculaire. Il faut signaler particulièrement un chapitre consacré à la purification des matières organiques à l'échelle semimicro et à l'échelle micro.

En résumé, un livre parfait, écrit par des Maîtres et qui contient le maximum de connaissances utiles dans le minimum de pages. Reconnaissons aussi que la traduction ne fait rien perdre au texte anglais. Un chimiste organicien peut effectuer l'analyse de ses produits sans aucun autre maître que ce livre. On ne peut pas toujours en dire autant pour acquérir la pratique de la microanalyse.

C. **Duval** (Paris)

Chimie minérale théorique et expérimentale, **Fernand Gallais** 1950, Masson Ed., Paris.

Ce livre de plus de 800 pages, est fort bien présenté. Il comprend deux parties: les généralités et l'étude systématique des éléments. Le chapitre qui traite de la réaction chimique, de la thermochimie, de l'énergie de liaison, de la photochimie, de la cinétique, de la vitesse de réaction et de la catalyse, forme un tout bien équilibré et bien ordonné. L'exposé y est clair et concis. Nous avons beaucoup apprécié la partie consacrée à la chimie électronique, dont les applications présentent un grand intérêt pour le chimiste. Nous regrettons pourtant que l'auteur ne fasse pas mention de la théorie du proton (**Brönsted**), introduite avec succès par G. **Charlot** en analyse chimique minérale et dont l'emploi tend à se généraliser.

L'étude des éléments, ordonnée selon les conceptions scientifiques modernes, présente certaines innovations intéressantes, en particulier on y trouve l'application dans chaque cas de la chimie électronique: ionisation, valences, système périodique.

D. **Monnier** (Genève)

COMMUNIQUÉ

La XXIVème session des CONGRÈS INTERNATIONAUX DE CHIMIE INDUSTRIELLE, organisés par la SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE, se tiendra du 25 novembre au 1er décembre 1951, à PARIS qui fête, cette année, son Bimillénaire.

L'ensemble des problèmes intéressant la Chimie appliquée, au point de vue scientifique, technique et économique, sera étudié dans les dix-neuf Sections de travail, ci-dessous indiquées:

Section 1 — Chimie analytique. Equipement et outillage du laboratoire.
Section 2 — Installation et aménagement de l'usine. Chauffage. Eclairage. Graissage. Production et applications du froid.
Section 3 — Eaux: Traitement des eaux potables et des eaux industrielles. Epuration des eaux usées.
Section 4 — Hygiène urbaine, industrielle et domestique. Maladies et accidents professionnels. Protection contre les gaz.
Section 5 — Combustibles solides, liquides et gazeux.
Section 6 — Minerais. Métallurgie. Sidérurgie. Métaux non ferreux. Métaux précieux. Electrométallurgie.
Section 7 — Electrochimie. Industries chimiques minérales. Engrais chimiques. Fabrications diverses: gel de silice, charbons actifs, catalyseurs, etc.
Section 8 — Techniques atomiques. Terres rares. Corps radioactifs.
Section 9 — Chaux. Ciments. Plâtres. Asphaltes. Bitumes. Goudrons. Matériaux de construction et routiers.
Section 10 — Verrerie. Céramique. Emaillerie. Briques. Tuiles. Réfractaires.
Section 11 — Produits organiques industriels. Matières colorantes. Produits pharmaceutiques minéraux et organiques. Industries de la photographie. Poudres et explosifs.
Section 12 — Essences et parfums. Cosmétiques. Matières grasses. Savons et détersifs. Produits d'entretien, cires et cirages.
Section 13 — Résines naturelles et artificielles. Caoutchouc et élastomères de synthèse. Peintures, pigments et vernis. Encres.
Section 14 — Cellulose, papier. Textiles naturels et artificiels. Blanchiment. Teinture. Impression et apprêts.
Section 15 — Extraits tinctoriaux et tannants. Industries de la tannerie. Colles.
Section 16 — Sucrerie. Réculerie. Industries des fermentations. Brasserie. Cidrerie. Oenologie. Distillerie. Vinaigrerie.

Section 17 — Matières alimentaires. Boulangerie. Laiterie. Industries des conserves. Jus de fruits.
Section 18 — Technologie chimique agricole. Sols. Fertilisants. Insecticides. Fongicides. Zootechnie.
Section 19 — Histoire de la chimie. Organisation scientifique (Enseignement. Recherche). Organisation industrielle. Organisation commerciale. Organisation sociale. Législation. Sources et débouchés. Production et consommation. Transports et douanes.

Les spécialistes des divers pays sont invités à y présenter des communications.

A la même époque, sera réuni le Ier SALON DE LA CHIMIE, qui groupera tout ce qui intéresse les usines et laboratoires: équipement-matériel-produits.

Dans le cadre de ce vaste Salon, un hall spécial sera mis gracieusement à la disposition des inventeurs, pour la présentation de tous objets ou appareillages non commercialisés et qui ont été créés à l'occasion de travaux particuliers.

Les associations et groupements sans but lucratif, du domaine de la chimie, auront aussi la possibilité d'exposer des panneaux résumant leurs activités.

Enfin, une importante présentation de périodiques et d'ouvrages techniques, de tous les domaines où la chimie joue un rôle prépondérant, sera aussi organisée.

Pendant les premiers jours du Salon et avant l'ouverture du Congrès, un Cycle de Cours-Conférences de Génie Chimique sera donné, sous les auspices du CENTRE DE PERFECTIONNEMENT TECHNIQUE, et la SOCIÉTÉ DES AMIS DE LA MAISON DE LA CHIMIE met au point des Conférences de Vulgarisation scientifique, ainsi qu'un important programme de films scientifiques et techniques.

— Pour tous renseignements sur l'ensemble de ces manifestations, s'adresser à:

SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE
— 28 rue Saint-Dominique — PARIS (VII°)

Téléphone: INValides 10-73

COMMUNICATION

INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY 1952

Some further details are now available concerning the arrangements for the *International Congress on Analytical Chemistry* which is to be held next year.

The Congress will meet at Oxford during the period 4th-9th September and the scientific sessions will be held in the rooms of the „Examinations Schools."

Three main Congress Lectures by eminent chemists have been arranged. The programme for the scientific sessions is in the hands of a Programme Committee, under the Chairmanship of Dr. G. M. BENNETT, C. B. E., F. R. S., the Government Chemist, with Mr. L. W. CODD, M. A., of I. C. I. Ltd., as Honorary Secretary. This Committee has appointed a number of "Advisers" who are expert in their particular fields, and the draft programme has been divided on a basis of broad techniques.

Papers will be issued in pre-print form before the meeting and the contributors will give only a brief summary of their papers, most of the time being given over to discussion. Arrangements have been made to publish the whole of the Proceedings in a special number, or numbers, of the Analyst, as soon as possible after the Congress.

During the period of the Congress it is proposed to have in operation working demonstrations illustrating new techniques or special applications of older techniques in analytical chemistry.

In addition to this, and quite separate from it, there will be a trade exhibition comprising apparatus and books. This exhibition will be under the management of Mr. W. THOMPSON, of Imperial College.

Some visits have been planned and, at the weekend, a number of excursions to places of interest will be arranged.

The arrangements at Oxford, for the time being, are in the hands of Dr. F. M. BREWER. Sir WALLACE AKERS, C. B. E., is Chairman of the Finance Committee and the Honorary Secretary of the Congress is Mr. R. C. CHIRNSIDE, F. R. I. C., Research Laboratories, The General Electric Co. Ltd., Wembley, England.

EINWIRKUNG DER NATRIUMZITRATE AUF DAS BERLINERBLAU

von

MORITZ KOHN*

Laboratorium für Chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien (Österreich)

Vor einer langen Reihe von Jahren hat SPILLER[1] beobachtet, dass beim Zufügen von Ferrozyankalium zu einer Mischung von Trinatriumzitrat und Eisenchlorid keine Fällung von Berlinerblau erfolgt und erst bei grossem Überschuss von Ferrozyankalium die Flüssigkeit blau wird, dass aber Berlinerblau ausgefällt wird, wenn man nachher Salzsäure zugibt. Im Zusammenhang mit bereits ausgeführten[2] und mit noch auszuführenden Arbeiten war eine neuerliche Untersuchung des Verhaltens des Berlinerblaus zu Trinatriumzitrat notwendig geworden. Dabei hat sich gezeigt, dass das Trinatriumzitrat Berlinerblau löst, die blaue Farbe verschwindet und Ferrozyannatrium und Eisenzitrat entstehen,

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4C_6H_5O_7Na_3 = 3Na_4[Fe(CN)_6] + 4C_6H_5O_7Fe \qquad (I)$$

welch letzteres mit dem überschüssigen Trinatriumzitrat das in Wasser lösliche Eisennatriumzitrat bildet. Berlinerblau wird, allerdings nur in viel kleineren Mengen, auch von Dinatriumzitrat gelöst und in Mononatriumzitrat ist das Berlinerblau noch viel schwerer löslich.

Die Wasserstoffionenkonzentration in der Mononatriumzitratlösung ist eben noch immer nicht hoch genug, um die Löslichkeit des Berlinerblaus vollständig zu verhindern.

Die im Folgenden mitgeteilten Zahlen können natürlich keinen Anspruch auf vollste Genauigkeit machen, weil das Berlinerblau niemals genau nach der Formel $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ zusammengesetzt ist und weil ferner in den sauren Lösungen die Ferrozyanionen enthalten, Zersetzungen des $H_4[Fe(CN)_6]$ beim Aufbewahren vor sich gehen. Aber trotzdem stellen diese Zahlen ausser jeden Zweifel, dass die Löslichkeit des Berlinerblaus in den drei Natriumzitraten mit zunehmender Azidität sehr stark abnimmt.

Bringt man zu dem Berlinerblau die Natriumzitrate in viel geringeren Mengen als sie zur Bildung einer vollständigen Lösung gemäss obiger Gleichung nötig sind, so entstehen kolloide Lösungen des Berlinerblaus. Diese kolloiden Lösungen sind somit Zwischenstufen, deren Bildung der durch doppelte Umsetzung im Sinne der obigen Gleichung entstehenden vollständigen Lösung vorausgeht.

---

* Gegenwärtige Adresse: 536 West 113th St., New York 25, N.Y. (U.S.A.).

Literatur S. 528.

Die Entstehung des wasserlöslichen kolloiden Kaliumferriferrozyanids ist bisher nur zur Erklärung der peptisierenden Wirkung des Kaliumferrozyanids auf das Berlinerblau herangezogen worden:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + K_4[Fe(CN)_6] = 4KFe[Fe(CN)_6] \qquad \text{(II)}$$

Aber auch die peptisierende Wirkung der Natriumzitrate auf das Berlinerblau erklärt sich durch die Bildung des wasserlöslichen kolloiden Natrium ferriferrozyanids, wobei allerdings auf ein Mol Berlinerblau nur ein Mol Trinatriumzitrat zur Einwirkung gelangt:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + C_6H_5O_7Na_3 = 3NaFe[Fe(CN)_6] + C_6H_5O_7Fe \qquad \text{(III)}$$

Das Verhalten des neutralen[3] sowie des sauren Kaliumoxalates[4] und das Verhalten der neutralen Alkalitartrate[5] ist ganz analog dem Verhalten der Natriumzitrate. Neutrales Kaliumoxalat sowie primäres Kaliumoxalat lösen, wenn sie in ausreichenden Mengen zugesetzt werden, das Berlinerblau vollständig unter Bildung von Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium. Ebenso lösen Tartrate, wenn sie in ausreichenden Mengen zugesetzt werden, das Berlinerblau unter Bildung von Alkaliferrozyanid und Ferrialkalitartrat.

Lässt man aber kleinere Mengen der genannten Salze auf das Berlinerblau wirken, so entstehen nur kolloide Lösungen, deren Bildung auch hier durch Entstehung des wasserlöslichen kolloiden Blaus erklärlich erscheint:

$$2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 3K_2C_2O_4 = 6KFe[Fe(CN)_6] + Fe_2(C_2O_4)_3 \qquad \text{(IV)}$$

$$2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 3C_4H_4O_6K_2 = 6KFe[Fe(CN)_6] + Fe_2(C_4H_4O_6)_3 \qquad \text{(V)}$$

Löslichkeit des Berlinerblaus in den Natriumzitraten

1. *In Trinatriumzitrat:* 9 g gepulvertes Trinatriumzitrat ($C_6H_5O_7Na_3 + 2H_2O$) wurden mit 15 ml Wasser verrührt und eine Mischung, welche durch Fällen von 18 ml 0.2 molar $FeCl_3 + 6H_2O$ mit 27 ml 0.1 molar Ferrozyankalium hergestellt worden war, zugefügt. Man lässt das Gemisch (60 ml) in einer Stöpselflasche im geschlossenen Schrank (zum Schutz gegen Einwirkung des Lichtes) 24 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine klare grüne Lösung entstanden, die auch beim Verdünnen mit Wasser völlig klar bleibt. In 100 ml dieser 0.5 molaren Lösung des Trinatriumzitrats sind somit 1.29 g gelöstes Berlinerblau enthalten.

2. *In Dinatriumzitrat:* 8 ml 0.2 molar Eisenchlorid werden mit 12 ml 0.1 molar Kaliumferrozyanid gefällt. Man fügt eine wässerige Lösung der der Trinatriumzitratmenge, welche im vorangegangenen Versuche verwendet worden war, aequimolekulare Menge von Dinatriumzitrat, das sind 6 g Trinatriumzitrat und 2 g Zitronensäure ($C_6H_8O_7 + H_2O$) hinzu und bringt das Volum wieder auf 60 ml.

Literatur S. 528.

Man bewahrt im geschlossenen Schrank auf, trägt nach 2 Wochen 6 g NaCl ein, filtriert nach einiger Zeit und bestimmt in 34 ml des klaren Filtrates das Eisen. Man fällt mit Chlorammon, Ammoniak und Schwefelammon FeS, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit dem verdünnten Fällungsmittel aus, löst dann das Eisensulfid in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und fällt mit Ammoniak $Fe(OH)_3$ und wägt das Fe_2O_3 (0.0622 g). Somit sind in 100 ml der 0.5 molaren Lösung von Dinatriumzitrat 0.4918 g gelöstes Berlinerblau enthalten. Eine Wiederholung dieses Versuches, bei der das Gemisch nur 8 Tage stehengelassen worden war, ergab in 40 ml des klaren Filtrates 0.0746 g Fe_2O_3. Somit sind in 100 ml der 0.5 molaren Lösung von Dinatriumzitrat 0.5012 g gelöstes Berlinerblau enthalten.

3. *In Mononatriumzitrat:* 2 ml 0.2 molar Eisenchlorid wurden mit 3 ml 0.1 molar Kaliumferrozyanid gefällt und die den beiden obigen Versuchen aequimolekulare Menge von Mononatriumzitrat, das sind 3 g Trinatriumzitrat und 4 g Zitronensäure eingetragen. Wie in den beiden obigen Versuchen wird das Volum wieder auf 60 ml gebracht. Die übrige Verarbeitung ist so wie in 2. 50 ml des klaren Filtrates lieferten 0.0082 g Fe_2O_3. Somit sind in 100 ml der 0.5 molaren Lösung des Mononatriumzitrats 0.0440 g gelöstes Berlinerblau enthalten. Eine Wiederholung dieses Versuches, bei der das Gemisch 10 Tage stehengelassen worden war und 12 g NaCl zugesetzt worden waren, ergab in 43 ml des klaren Filtrates 0.0062 g Fe_2O_3. Somit sind in 100 ml der 0.5 molaren Lösung des Mononatriumzitrats 0.0417 g gelöstes Berlinerblau enthalten.

Darstellung von kolloidem Berlinerblau durch Einwirkung der Natriumzitrate auf das unlösliche Berlinerblau

1. *Mit Trinatriumzitrat:* 4 ml einer 0.2 molaren Lösung von $FeCl_3 + 6H_2O$, 6 ml 0.1 molar $K_4[Fe(CN)_6]$ und 20 ml Wasser wurden verrührt. Von dieser kräftig geschüttelten Suspension wurden 10 ml mit einer Lösung von 0.15 g Trinatriumzitrat in 5 ml Wasser versetzt (berechnet nach der Gleichung (III) sind 0.0196 g $C_6H_5O_7Na_3 + 2H_2O$).

2. *In Dinatriumzitrat:* 10 ml der gleichen Suspension wie in 1 wurden mit 5 ml einer wässerigen Lösung enthaltend 0.15 g Trinatriumzitrat und 0.05 g Zitronensäure, versetzt.

3. *Mit Mononatriumzitrat;* 0.3 Trinatriumzitrat und 0.4 g Zitronensäure wurden in 20 ml Wasser gelöst. 5 ml dieser Lösung von Mononatriumzitrat wurden mit 10 ml der gleichen Suspension von Berlinerblau wie in 1 und 2 zusammengebracht und geschüttelt.

In 1, 2 und 3 entstanden kolloide Lösungen des Berlinerblaus.

Aber auch gefälltes Berlinerblau, welches nachher getrocknet worden war, behält noch immer die Fähigkeit, mit Mononatriumzitrat kolloide Lösungen zu bilden: 18 ml 0.2 molar Eisenchlorid wurden mit 27 ml 0.1 molar $K_4[Fe(CN)_6]$

Literatur S. 528.

gefällt. Man fügt Wasser hinzu, um das Volum der Mischung auf 100 ml zu bringen, lässt den Niederschlag absitzen, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Diese Fällung wird bei 100° getrocknet. 0.25 g des getrockneten Blaus, 0.3 g Trinatriumzitrat, 0.4 g Zitronensäure in 50 ml Wasser geben beim Verreiben und nachherigem Schütteln eine kolloide Lösung.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Berlinerblau ist in den Natriumzitraten löslich, wobei Natriumferrizitrat und Natriumferrozyanid gebildet werden. In Dinatriumzitrat ist das Berlinerblau viel weniger löslich als in Trinatriumzitrat und am schwersten löslich ist das Berlinerblau in Mononatriumzitrat.

2. Lässt man auf das Berlinerblau viel kleinere Mengen der Natriumzitrate wirken als sie zur Bildung einer vollständigen Lösung erforderlich sind, so entstehen kolloide Lösungen.

3. Die kolloidalisierende Wirkung der 3 Natriumzitrate auf das Berlinerblau wird durch die Bildung des wasserlöslichen kolloiden $NaFe[Fe(CN)_6]$ erklärt.

4. Die Bildung des wasserlöslichen kolloiden $KFe[Fe(CN)_6]$ erklärt auch die kolloidalisierende Wirkung des neutralen und des sauren Kaliumoxalates und der neutralen Alkalitartrate auf das Berlinerblau.

SUMMARY

1. Prussian blue is soluble in the sodium citrates to form sodium ferrocyanide and sodium ferric citrate. It is much less soluble in disodium citrate than in trisodium citrate, and nearly insoluble in monosodium citrate.

2. Colloidal solutions are formed when the sodium citrates are added to Prussian blue in much smaller quantities than is required to produce a complete solution.

3. The peptizing action of the sodium citrates is explained by the formation of water soluble colloidal sodium ferric ferrocyanide $NaFe[Fe(CN)_6]$.

4. The peptizing action of the potassium oxalates and of the neutral alkali tartrates is also explained by the formation of $KFe[Fe(CN)_6]$.

RÉSUMÉ

1. Le bleu de Prusse est soluble dans les citrates de sodium, avec formation de ferrocyanure de sodium et de citrate de fer et sodium. Dans le citrate disodique le bleu de Prusse est beaucoup moins soluble que dans le citrate trisodique, il est encore moins soluble dans le citrate monosodique.

2. Lorsqu'on ajoute des citrates de sodium au bleu de Prusse, en quantités trop faibles pour obtenir une dissolution totale, il y a formation d'une solution colloïdale.

3. L'action peptisante des citrates de sodium est due à la formation de $NaFe[Fe(CN)_6]$.

4. L'action peptisante des oxalates de potassium et des tartrates alcalins neutres est également due à la formation de $KFe[Fe(CN)_6]$.

LITERATUR

[1] SPILLER, *Pharm. J. and Transactions*, 17 (1857-1858) 283.
[2] M. KOHN, *Monatsh.*, 66 (1935) 393.
[3] M. KOHN, *Monatsh.*, 43 (1922) 374.
[4] M. KOHN, *Monatsh.*, 66 (1935) 398.
[5] M. KOHN, *Z. anorg. Chem.*, 197 (1931) 289.

Eingegangen den 15. Januar 1951

ANALYTISCHE ANWENDUNGEN DES GOSSYPOLS

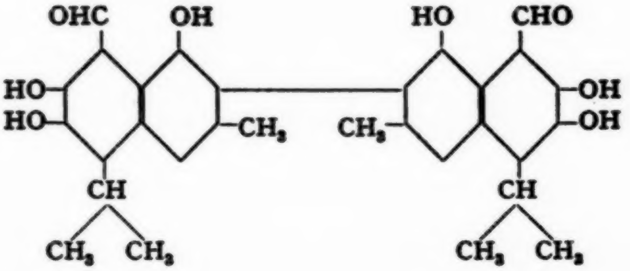
I. SEINE VERWENDUNG ZUM NACHWEIS VON ZINN(IV)

von

AGUSTIN VIOQUE PIZARRO

Laboratorium für analytische Chemie der Universität Sevilla (Spanien)

Die von **Adams** und seinen Mitarbeitern[1] gefundene Zusammensetzung des Gossypols, des gelben Farbstoffes des Baumwollsamens,



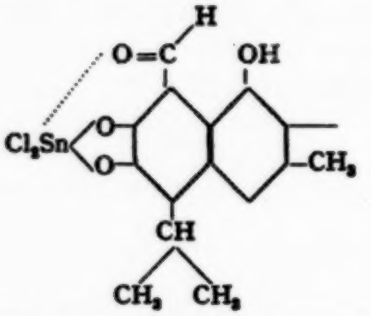
sowie die Angabe von **Campbell, Morris und Adams**[2], dass es mit dem Stannichlorid reagiert und eine purpurrote Verbindung gibt, brachten uns auf den Gedanken, dass es möglicherweise als qualitatives Reagens des Sn^{+4} angewendet werden könnte. Die bei unseren Versuchen gemachten Erfahrungen, welche wir hier wiedergeben, haben diese unsere Annahme bestätigt. Wenn man eine 0.1%ige alkoholische oder acetonige Gossypol-Lösung anwendet, dann können bis zu 0.3 γ Sn^{+4} erkannt werden, wobei die Verdünnungsgrenze 10^{-5} beträgt.

Um zu obengenannter Erfassungsgrenze gelangen zu können, wird der Versuch folgendermassen ausgeführt: Man bringt ein Tropfen der salzsauren Lösung (0.4 *N* bis 1 *N* bezogen auf HCl; besser 0.7 *N*) von Stannichlorid in ein Mikroreagensglas und gibt dann so lange tropfenweise Reagenslösung zu, bis sich das Reagens, das in der hydroalkoholischen Mischung unlöslich wird, wieder auflöst, sobald die Alkohol-Proportion erhöht wird. Sodann wird langsam erwärmt, und dies so lange fortgesetzt, bis die Mischung zu sieden beginnt; hierauf lässt man abkühlen. In dieser Phase des Versuches kann beobachtet werden, wie die typische gelbe Färbung der Reagenslösung je nach der Konzentration von Sn^{+4} in rot oder orange umschlägt. Jetzt gibt man wieder tropfenweise destilliertes Wasser zu, bis sich ein

Literatur S. 535.

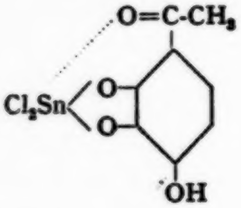
roter Niederschlag bildet, der sich, langsam erwärmt, zu sehr gut wahrnehmbaren Flocken häuft, welche an den Aluminiumlack mit Aluminon erinnern.

Für den gebildeten purperroten Komplex nehmen wir die folgende Struktur an:



(obige Struktur gibt nur die Hälfte des Moleküls wieder).

Zu genannter Annahme führte uns vor allem anderen das Verhalten der aliphatischen Aldehyde[3] und das der aromatischen Oxyketone und Oxychinone in Gegenwart von Zinn(IV)chlorid, welche bereits von PFEIFFER[4, 5] eingehend behandelt wurden. Dieser Forscher zeigte die wichtige Rolle auf, welche die Hydroxylgruppen in *m*-Stellung in Bezug zur CO-Gruppe spielen, wobei er ihnen eine starke auxochrome Wirkung zuschrieb. So erklärt er, dass dem Gallacetophenon-Zinnchlorid-Komplex die folgende Strukturformel zukomme:



Weiters wurden wir aber noch in unsere Annahme durch die Angaben von CAMPBELL, MORRIS UND ADAMS[2] bestärkt, welche für das Verhältnis Sn : Cl im Gossypol-Stannichlorid-Komplex den Wert 1 : 2 finden.

Störend wirken von allen gewöhnlichen Kationen des analytischen Ganges einzig und allein Sb^{+3} und Fe^{+3}; ersteres weil es einen orange-rot gefärbten Niederschlag gibt, und letzteres weil es eine olivgrüne Färbung bewirkt. Wichtig ist aber, dass beide Störungen leicht ausgeschaltet werden können, was im experimentellen Teil dargelegt und näher ausgeführt wird.

Unter den Anionen wären hauptsächlich als störend zu nennen: Die mit einer oxydierender Wirkung auf das Gossypol, dann diejenigen welche eine reduzierende Wirkung auf Sn^{+4} ausüben, und schliesslich alle jene, welche mit dem genannten Kation Komplexe bilden. Das eingehende Studium all dieser Störungen und die Möglichkeiten ihrer Vermeidung sollen ebenfalls im experimentellen Teile eingehend behandelt werden.

Literatur S. 535.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagens

Bei der Herstellung des Gossypols folgten wir den Angaben von CLARK[6] und gingen dabei vom Mehl des Baumwollsamens aus.

Als Reagens benützt man eine 0.1%ige Gossypol-Lösung in Äthanol oder Aceton. Sowohl das Reagens im festen Zustande wie auch seine Lösungen müssen in dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Wir konnten feststellen, dass sich das Reagens unter den angegebenen Bedingungen mehrere Monate vollkommen unverändert hielt.

Auch wurde die Empfindlichkeit der Reaktion einem eingehenden Studium unterzogen, wobei als Lösungsmittel in Anwendung kamen: Methyl-, Propyl-, *iso*Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, sowie Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol; hierbei wurde gefunden, dass in CCl_4, CS_2 und C_6H_6 keine Reaktion stattfindet, und dass sie in den übrigen Lösungsmitteln von geringerer oder der gleichen Empfindlichkeit ist.

Ausführung

Im Mikroreagensglas. Man gibt in ein Mikroreagensglas 1-5 Tropfen der salzsauren Lösung (0.4 N bis 1 N in Bezug auf HCl, besser 0.7 N) des Stannichlorids; hierauf fügt man tropfenweise Reagenslösung hinzu, bis sich das Reagens, das in der hydroalkoholischen Mischung unlöslich wird, bei der Erhöhung der Alkoholproportion wieder auflöst. Sodann wird langsam erwärmt bis die Mischung zu sieden beginnt; hiernach lässt man abkühlen. In dieser Phase der chemischen Untersuchung wird man feststellen können, wie die für die Reagenslösung typische gelbe Färbung in rot oder orange übergeht, was von der Konzentration des Sn^{+4} abhängt. Jetzt gibt man destilliertes Wasser tropfenweise zu, bis sich ein purpurroter Niederschlag bildet, der sich bei langsamen Erwärmen häuft und einige sehr gut wahrnehmbare Flocken bildet, welche an den Lack des Aluminiums des Aluminons erinnern.

Das in Amylalkohol gelöste Reagens kann man bis zu einer Verdünnung von 10^{-3} verwenden, wobei der Versuch in einigen Fällen bei Vorhandensein stark gefärbter Ionen sehr vorteilhaft ist. Man gibt 1-10 Tropfen der Probelösung in das Mikroreagensglas, nach vorheriger Bestimmung und Feststellung des für diesen Fall vorteilhaften Säuregehaltes, und erwärmt sehr langsam und vorsichtig; man gibt 5 bis 10 Tropfen Reagens zu und schüttelt ca. 15 Sekunden. Die Amyl-Schicht nimmt eine purpur- oder orange-rötliche Färbung an, entsprechend der Konzentration des Sn^{+4}.

Im Mikrotiegel. Man gibt auf den Boden des Mikrotiegels einen Tropfen der Probelösung und verdampft langsam und vorsichtig beinahe zur Trockne. Ohne abkühlen zu lassen gibt man einen Tropfen der äthyl-alkoholischen oder acetoni-

Literatur S. 535.

schen Reagenslösung zu. Sofort bilden sich purpurrote Tüpfel. Für Verdünnungen bis zu 10^{-3} erstreckt sich der Tüpfel über den ganzen Bereich, den der Tropfen der Probelösung eingenommen hat.

Für Verdünnungen die dem Werte von 10^{-4} nahe kommen, bildet sich am Rande des verdampften Tropfens ein Ring, der die gleiche Färbung aufweist. In diesem letzten Falle kann man die Reaktion noch dadurch empfindlicher machen, dass man abermals einen Tropfen der Reagenslösung zufügt, sobald der erste Tropfen trocken ist. Es können 3 γ in einer Verdünnung von 10^{-4} erkannt und festgestellt werden.

Es wurden auch Versuche bezüglich der Reaktion auf Tüpfelplatten und Filtrierpapier vorgenommen; doch musste festgestellt werden, dass die Empfindlichkeit bedeutend geringer war.

Das Optimum des Säuregehaltes für die Reaktion

Wir haben Lösungen von 0.1 *N* bis 9 *N*, in Bezug auf HCl und mit dem gleichen Sn^{+4}-Gehalt hergestellt. Die Reaktion wird im Mikroreagensglas durchgeführt, wie bereits vorher beschrieben wurde, und man findet:

a) dass die Reaktion bei Konzentrationen von 0.4 *N* bis zu 1 *N*, in HCl, die höchste Empfindlichkeit aufweist;

b) dass bei Konzentrationen, die geringer sind als 0.4 *N*, die Reaktion progressiv schwächer wird, und zwar derart, dass bei 0.2 *N* und 0.1 *N* bereits keine mehr stattfindet;

c. dass bei Konzentrationen, die höher sind als 1 *N*, wohl eine Reaktion stattfindet, dass diese aber an Empfindlichkeit bedeutend abnimmt.

Bestimmung der Erfassungsgrenze und der Verdünnungsgrenze

Macht man den Versuch mit einem Tropfen einer 0.001 %igen Lösung ($D = 10^{-5}$ an Sn^{+4}-ion, wobei als Lösungsmittel HCl 0.7 *N* verwendet wird) so ist die Reaktion positiv (es empfiehlt sich aber einen Blindversuch zu machen).

Verwendet man eine 0.0001 %ige Lösung ($D = 10^{-6}$) so zeigt es sich, dass die Reaktion negativ ausfällt, was auch bei allen zwischen 10^{-6} und 10^{-5} liegenden Werten der Fall ist. Es können also 0.3 γ Sn^{+4} in einer Verdünnung von 10^{-5} erkannt und bestimmt werden.

Spezifität der Reaktion

Die möglichen Störungen der Kationen und der gewöhnlichen Anionen des analytischen Ganges wurden ebenfalls studiert. Man untersuchte die verschiedenen Ionen einzeln in ihrem Verhalten gegenüber dem Reagens und dann in Mischung mit vierwertigem Zinn, in verschiedenen Verhältnissen.

Kationen. Sb^{+3} stört in allen Proportionen, denn es verursacht eine rote

Literatur S. 535.

Verbindung. Diese Reaktion des $SbCl_3$ mit dem Gossypol diente als Grundlage und Ausgangspunkt für die spektrophotometrische Bestimmung des Gossypols[7]; und als unsere Arbeiten bereits bedeutend fortgeschritten waren, wurde das Forschungsergebnis von West und Conrad[8] veröffentlicht, in welchem das Gossypol als qualitatives Reagens des Sb^{+3} vorgeschlagen wird. Wenn dieses letztere zu Sb^{+5} oxydiert wird, z.B. mit Nitrit, dann findet die Bildung der gefärbten Verbindung nicht statt; aber auch noch bei dieser höheren Valenz wird die Reaktion mit Sn^{+4} derart gestört, dass die Bildung des roten Lackes in Proportionen, die höher sind als 1 : 20, verhindert wird. Im angeführten Falle muss das Antimon eliminiert werden und wir empfehlen hierfür die folgende Ausführung: In 1 ml der Probelösung, welche die Sn^{+4}- und Sb^{+3}- oder Sb^{+5}-Ionen in höheren Proportionen als 1 : 20 enthält, werden die beiden letzten durch Reduktion zu metallischen Antimon mittels des Zn-Pt Paars eliminiert, wozu eine kleine Platinkapsel verwendet wird. Sobald das Antimon niedergeschlagen ist, entfernt man das Zn-Blechblättchen und gibt einige Tropfen konzentrierter HCl zu, um das Zinn zu lösen, das sich etwa in metallischer Form niederschlagen konnte. Man füllt die stark salzsaure Lösung in ein Mikroreagensglas über, und oxydiert das Sn^{+2} mit Nitrit. Einen Tropfen dieser Lösung gibt man in eine annähernd 0.7 *N* HCl-Lösung und führt dann die Reaktion mit Gossypol durch.

Die oben erwähnte Störung kann auch dadurch vermieden werden, dass man in analoger Weise vorgeht, wie es für das Fe^{+3} beschrieben wird; dass man nämlich das Antimon in den fünfwertigen Zustand überführt und mit Äthyläther extrahiert.

Fe^{+3} stört deshalb, weil es eine olivgrüne Färbung hervorruft, welche in höheren Proportionen als 1 : 10 vollkommen die rote Farbe des Zinn-Komplexes maskiert. Oben erwähnte Störung kann dadurch vermieden werden, dass man das Fe^{+3} durch Extraktion mit Äther aus der Probelösung entfernt, wobei genannte Lösung zwischen 5-6 *N* bezogen auf HCl sein muss[9]. Unter diesen Bedingungen werden 99 % des $FeCl_3$ extrahiert, während nur 17 % des $SnCl_4$ in Frage kommen. Die Konzentration in HCl muss genauestens beobachtet und kontrolliert werden, denn für niedrigere Konzentrationen extrahiert man bis zu 28 % des Stannichlorides. Nach vorheriger Säuregehalt-Bestimmung wird der Versuch in einem Tropfen der extrahierten Lösung durchgeführt.

Anionen. Die nachfolgenden Anionen verursachen Störungen, die aber maskiert werden können: Fluoride, Jodate, Bromate, Dichromate, Permanganate, Vanadate und Oxalate.

Die Fluoride stören wegen der Bildung des Fluorstannats für alle höheren Verhältnisse als 1 : 1. Durch Beifügung von Borsäure entzieht man in Form von Tetrafluorborat das F^-, wodurch die Störung beseitigt wird.

Die Jodate und Bromate (Grenzverhältnis = 1 : 1) werden im Mikroreagensglas zu Jodid und Bromid mit Natriumsulfit in Gegenwart von genügend HCl

Literatur S. 535.

(das Sn^{+4} geht in Sn^{+2} über) reduziert; der Überschuss an Sulfit wird durch Kochen eliminiert. Hierauf wird Natriumnitrit zugesetzt, wodurch Jodid und Bromid in Jod und Brom, Sn^{+2} in Sn^{+4} übergehen. Jod und Brom werden mittels Äther, Chloroform, u.a. extrahiert, was einer Elimination durch Kochen vorzuziehen ist, da die Gefahr des Verlustes des Stannichlorids besteht. Man macht den Versuch in den sich ergebenden Lösungen nach vorheriger Verminderung des Säuregehaltes.

Die Dichromate (welche schon in einem Verhältnis von 1 : 1 stören) reduziert man mit einigen Tropfen Äthanol zu Chromsalz, welches nicht stört. Die Permanganate reduziert man zu Manganosalze, mittels einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd. Wenn aber die Konzentration des Permanganates in der Lösung nicht höher ist als 0.2 %, dann ist die angegebene Reduktion nicht nötig; entsprechend den angeführten Versuchsbedingungen werden die MnO_4^--ionen schon allein durch Zufügen einer grösseren Menge Reagens reduziert.

Die Vanadate rufen eine olivgrüne Färbung hervor, ähnlich der von Fe^{+3} erzeugten; diese Färbung aber verschwindet unter den entsprechenden Versuchsbedingungen und, in Gegenwart eines Überschusses an Reagens, ohne dass der Nachweis des Zinns gestört würde. Es ist notwendig, dass die Konzentration des Vanadations in der Lösung nicht höher ist als 1 %.

Die Oxalate (Grenzverhältnis = 1 : 10) können durch einen leichten Überschuss an Permanganat reduziert werden, welcher dann mit Wasserstoffsuperoxyd aufgehoben wird.

Zur Vermeidung der Störungen der folgenden Anionen wurde kein wirksames Mittel gefunden. Es sind dies die Anionen der Molybdate, Phosphate, Ferrocyanid, Ferricyanid und Tartrate.

Die Molybdate stören in allen Proportionen, denn sie ergeben eine Verbindung, deren Färbung gleich der des Stanni-Komplexes ist. Diese Reaktion des Molybdations mit dem Gossypol hat eine analoge Empfindlichkeit wie wir sie heute für das Sn^{+4} angeben. In Kürze werden wir die Karakteristiken dieser Reaktion, und ihren analytischen Wert für das Molybdän bekanntgeben.

Die Grenzverhältnisse der übrigen vier Anionen sind: Phosphate (1 : 10), Ferrocyanid (1 : 1), Ferricyanid (1 : 100) und Tartrate (1 : 1000).

Schliesslich fügen wir eine tabellarische Übersicht bei, aus der die Spezifität der vorgeschlagenen Reaktion ersichtlich ist, wobei wir der Nomenklatur von MALISSA[10] folgen:

Literatur S. 535.

TABELLARISCHE ÜBERSICHT ÜBER DIE SPEZIFITÄT DER REAKTION

Ion	Reagens bezw. Ausführung	D_a	Störungen	D_p
Sn^{+4}	Gossypol (M) Mikroreagensglas	5.0	Sb^{+3}, MoO_4^{-2}	0.0
			1 : 1 $Cr_2O_7^{-2}$	0.0
			1 : 1 $[Fe(CN)_6]^{-4}$	4.1
			1 : 1 F^-, IO_3^-, BrO_3^-	5.0
			1 : 10 Fe^{+3}, PO_4^{-3}, $C_2O_4^{-2}$	5.0
			1 : 20 Sb^{+5}	5.0
			1 : 100 $[Fe(CN)_6]^{-3}$	5.0
			1 : 1000 Tartrate	5.0
			MnO_4^-, VO_3^- (bei weniger als 0.2 %, bezw. 1 %)	5.0
			Restliche gewöhnliche Kationen und Anionen des analytischen Ganges	5.0

Ich danke Herrn Professor GRACIAN und meinem Herrn Kollegen ANTONIO CAÑAS für ihre freundliche Mitarbeit, sowie dem Servicio del Algodon in Sevilla (Instituto para el Fomento y Producción de Fibras Textiles) für die wertvolle Hilfe bei der Beschaffung des zu behandelnden Reagens.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Gossypol wird als Reagens zum Nachweisen von Sn^{+4} vorgeschlagen; man kann durch dieses Verfahren bis zu 0.3 γ dieses Ions in einer Verdünnung zu 10^{-5} erkennen. Die verschiedenen Störungen der Anionen und Kationen werden behandelt und Mittel und Wege zu deren Behebung angegeben.

SUMMARY

Gossypol is proposed as a reagent for the detection of Sn^{+4}. The presence of 0.3 γ stannic ion in a dilution of 10^{-5} can be demonstrated. The interfering anions and cations are discussed and methods for diminuting these interferences are given.

RÉSUMÉ

Le gossypol est proposé comme réactif de Sn^{+4}. A l'aide de ce réactif, il est possible de déceler jusqu'à 0.3 γ de ce cation, avec une dilution de 10^{-5}. L'auteur a étudié également l'action de divers cations et anions sur cette réaction.

LITERATUR

[1] ADAMS, GEISSMANN, DIAL UND FITZPATRICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2439.
[2] CAMPBELL, MORRIS UND ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1723.
[3] P. PFEIFFER, *Ann.*, 376 (1910) 296.
[4] P. PFEIFFER, *Ber.*, 44 (1911) 2653.
[5] P. PFEIFFER, *Ann.*, 398 (1913) 137.
[6] CLARK, *J. Biol. Chem.*, 75 (1927) 725.
[7] BOATNER, CARAVELLA UND KYAME, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 566.
[8] WEST UND CONRAD, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1336.
[9] MYLNIS UND HÜTTNER, *Ber.*, 44 (1911) 1315.
[10] MALISSA, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 1; *Mikrochemie* 35 (1950) 266; Man sehe auch FLASCHKA, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 629.

Eingegangen den 23. Januar 1951

ANALYTICAL STUDIES CONCERNED WITH THE REACTIONS BETWEEN ORGANIC PEROXIDES AND THIO-ETHERS

II. ANALYSIS OF SULPHOXIDES

by

D. BARNARD AND K. R. HARGRAVE

British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City (England)

INTRODUCTION

Recent investigations in these laboratories into the reactions between organic peroxides and sulphides have emphasised the need for an accurate analytical method for sulphoxides. Very few such methods have been reported in the literature. BÖHME[1] has described an analytical technique based on the quantitative oxidation of the sulphoxide to sulphone by means of phthalic monoperacid. The method is time-consuming and has the disadvantage that the reagent is also available for the oxidation of any sulphide or ethylenic double bonds present in the system. GLYNN[2] has utilised the weak oxidizing properties of the sulphoxide grouping to base a method on its reduction by boiling stannous chloride solution under an inert atmosphere and in the presence of high concentrations of hydrochloric acid. We have investigated the possibilities of this technique and have found reasonable accuracy for several typical sulphoxides but a low order of precision, probably arising in part from the high blank correction which it is essential to apply. Strangely enough the method does not hold for diphenyl sulphoxide, for which incomplete and inconsistent estimations were obtained.

The present purpose has been to establish a sulphoxide estimation which could also be incorporated into an analytical technique for mixtures of peroxides and sulphoxides. It will be shown in Part III of this series dealing with mixture analysis that the GLYNN method is not suitable in this respect.

We have therefore explored the use of titanous chloride for the reductometric determination of the sulphoxide group and have been able to devise a general analytical method based on this reagent. Saturated and unsaturated sulphoxides exhibit rather different characteristics, and it is convenient to consider their analysis separately.

References p. 545.

A. Saturated sulphoxides

EXPERIMENTAL

Analytical solutions

1. Approximately 0.1*N* titanous chloride solution was prepared by diluting a 15 % commercial sample (100 ml) with water (850 ml) and hydrochloric acid (s.g. 1.18, 50 ml), both freed from dissolved oxygen. The solution was stored under nitrogen and dispensed by means of the device described in Part I[3]. The titre of the stock solution remained unchanged for several months.

2. Ferric alum solution, 0.05*N* potassium dichromate solution, phosphoric acid solution and the indicator solution (diphenylamine sulphonic acid) were prepared as described in Part I[3].

Solvent. The acetic acid used was of AnalaR grade.

The nitrogen was of 'oxygen-free' standard and was passed through Fiesers' solution[4] and a drying train before use.

Sulphoxides. The preparation of both the saturated and unsaturated sulphoxides, together with their physical constants, will be described at the end of this paper.

Recommended procedure (a)

The sample, containing 0.7-1.0 milli-equivalents of sulphoxide, is dissolved in acetic acid (10 ml) in a 250 ml Erlenmeyer flask fitted with a standard ground joint and equipped with a cone and tap adaptor held by two spring clips. This is then evacuated to 20 mm pressure and filled with nitrogen. 15 ml of 0.1*N* titanous chloride solution are added from a pipette and the flask at once re-evacuated and filled with nitrogen, this latter procedure being twice repeated. The flask is then one-third immersed in a water-bath maintained at 80° and left for one hour. After this period a boiling solution consisting of 5 ml ferric alum solution diluted to 50 ml with water is added, allowed to stand for 30 seconds and then cooled rapidly. 10 ml of phosphoric acid solution and 15 ml carbon tetrachloride are added, the mixture is shaken vigorously and the ferrous iron titrated with 0.05*N* dichromate solution, using 6 drops of diphenylamine sulphonic acid as indicator.

Blank determinations on the solvent are carried out and should not differ by more than 0.1 ml of 0.05*N* solution from the titre of the titanous chloride when standardised directly.

% sulphoxide estimated =

$$\frac{(\text{Blank} - \text{titre found}) \cdot \text{dichromate normality} \cdot \text{Mol. Wt. of sulphoxide} \cdot 100}{2000 \cdot \text{sample weight}}$$

RESULTS

TABLE I

STANDARDISATION OF PROCEDURE AGAINST PURE SULPHOXIDES

Sulphoxide	% estimated (mean of 5 determinations)	Standard deviation
Diphenyl	100.0	0.3
Phenyl cyclohexyl	99.0	0.5
Phenyl methyl	99.4	0.2
Di-*n*-butyl	100.4	0.3
Methyl cyclohexyl	98.8	0.2
Diphenyl selenoxide	100.2	0.3

DISCUSSION OF METHOD

1. The excess titanous chloride can be satisfactorily estimated in two ways; direct titration with ferric iron using thiocyanate as indicator; or by adding excess ferric iron and then titrating the resulting ferrous iron with standard dichromate solution. The latter procedure was actually adopted since it gave the more precise results and had the advantage of dispensing with titrations under an inert atmosphere.

2. *Interfering substances.* Interference with the dichromate titration by thioethers and primary alcohols was discussed in Part I[3]. Thioethers are inevitably present but can be satisfactorily removed from the zone of dichromate oxidation by shaking the mixture with carbon tetrachloride before titration. Failure to do this leads to serious errors. Low molecular weight primary alcohols which do not pass wholly into the organic layer necessitate the direct titration of titanous chloride with ferric iron.

Substances (*e.g.* nitro compounds, amine oxides, azo and diazo compounds, and hydroperoxides) reduced by titanous chloride must be absent. Aldehydes present in amounts up to two milli-equivalents are reducible under the experimental conditions only to a relatively small extent (not exceeding 1 ml 0.05 *N* solution), while sulphones, disulphides, ketones and compounds containing ethylenic double bonds do not interfere at all.

3. *Solvents.* Although acetic acid is recommended, *tert*-butyl alcohol and benzene may also be used. The volume of water-immiscible solvent should not greatly exceed 10 ml owing to the unfavourable partition coefficient of the sulphoxide between the organic and aqueous layers.

4. *Time of reaction.* At temperatures above 60° the reduction is very rapid, being complete in 30 minutes at 60° and 10-15 minutes at 80°. The recommended

time of one hour can therefore be considerably reduced if desired. No change in the amount estimated or the blank titration occurs when the reaction time is extended to several hours.

5. *Sample size.* By using reagents diluted as described in Part I[3], the sample size can be reduced to 0.2-0.3 milli-equivalents with but a slight reduction in precision (standard deviation $\sim$ 1 %).

B. Unsaturated sulphoxides

The analytical procedure established for saturated sulphoxides does not hold when applied to certain allylic sulphoxides. In such cases precise but low estimations of the order 80-95 % were obtained for crystalline samples whose purity could not be in doubt. This implies that under the estimation conditions part of the sulphoxide is decomposed by some secondary reaction — possibly acid hydrolysis, since heating in acid solution prior to reduction by titanous chloride produced a further decrease in the percentage estimated. Solutions of titanous chloride buffered with sodium acetate to as low an acidity as practicable have been used to minimise such hydrolysis; it is known, moreover, that under these conditions the reducing power is increased.[5] The accuracy was improved by this means but always with a loss in experimental precision. However, the presence of ammonium thiocyanate during the reduction of unsaturated sulphoxides allows both an accurate and precise analysis of all the compounds detailed below. In this case the procedure already described for the determination of excess titanous chloride cannot now be followed and the alternative method, *i.e.*, direct titration with standard ferric iron solution, must be used.

EXPERIMENTAL

Analytical solutions

In addition to those described in section A the following are required:

1. 0.05*N* ferric alum solution standardised against potassium dichromate using the stannous chloride reduction method.
2. Ammonium thiocyanate solution (3*M*).

Recommended procedure (b)

1.5 ml 3*M* ammonium thiocyanate solution are added to the sample (0.7-1.0 milli-equivalents of sulphoxide) dissolved in acetic acid (10 ml) and the titanous chloride reduction carried out exactly as described in section A. After the period of heating the hot solution is titrated with 0.05 *N* ferric alum solution maintaining a rapid stream of nitrogen through the flask and preferably employing some form of magnetic stirring. The end-point is indicated by the first permanent ferric thiocyanate colour. Blanks are again within 0.1 ml of 0.05 *N* solution of the titanous chloride titre when standardised directly. The percentage sulphoxide is calculated from the formula given in section A.

Procedure using buffered titanous chloride solution

25 ml sodium acetate solution (40 % w/w $CH_3COONa.3H_2O$) are added to the sample in acetic acid and the reduction carried out as above. After the heating period 6.5 ml hydrochloric acid (s.g. 1.18) are added, and the excess titanous chloride can then be estimated by either of the ways described in sections A and B. Blank determinations in this case are usually lower than the direct titanous chloride titre.

RESULTS

TABLE II

COMPARISON OF RESULTS FOR THE REDUCTION OF PURE UNSATURATED SULPHOXIDES

(i) with titanous chloride alone.
(ii) with titanous chloride buffered with sodium acetate.
(iii) with titanous chloride in the presence of ammonium thiocyanate.

Sulphoxide	(i)		(ii)		(iii)	
	%	S.D.	%	S.D.	%	S.D.
n-Propyl cinnamyl	94.0	0.6	100.3	0.9	99.7	0.4
n-Butyl cinnamyl	94.2	0.2	101	0.9	101.0	0.6
Phenyl cinnamyl	100.6	0.3	99.8	0.6	99.2	0.5
Diallyl	91.0	0.6	83	3.5	100.1	0.4
Methyl 2-methylallyl	95.6	0.5	95	2.0	99.6	0.4
n-Propyl 1,3-dimethylallyl	93.5	0.4	98.5	2.0	99.8	0.2
Phenyl allyl	99.3	0.3	100	1.0	99.6	0.5
*Cyclohexenyl methyl	80.0	0.4	90	2.0	97.1	0.4
*† Dibenzyl	86.8	0.2	95	1.0	97.5	0.3
† Phenyl benzyl	99.1	0.3	99.0	0.6	99.2	0.3

* purest sample obtainable — see Preparations.
† can be regarded as allylic-type sulphoxides.

DISCUSSION

1. *Mode of action of thiocyanate.* Ammonium and potassium thiocyanates similarly affect the estimation indicating that the thiocyanate ion is the significant factor. The addition of thiocyanate to solutions of titanous chloride considerably modifies their normal violet colour suggesting the formation of a complex ion. If the titanic ion were preferentially involved, the reducing power of the system should be increased and the reduction of sulphoxide might then be facilitated relative to any secondary process. Actually, thiocyanate complexes have been

reported for both valency states of titanium[6] and indeed the redox potential of the system Ti^{+3}/Ti^{+4} as determined experimentally shows no significant change when thiocyanate is added. In contrast, similar determinations show that buffering with sodium acetate produces a substantial increase in the reducing power of this system. Thus we find that the reduction of nitro-compounds by titanous chloride is virtually unaffected by thiocyanate (in fact a slight retardation is observed), whereas the rate of reduction of dinitrotoluene is considerably increased by the addition of sodium acetate[5]. However, as illustrated for typical examples in Figure 1, the rate of reduction for both saturated and unsaturated sulphoxides is significantly increased by the presence of thiocyanate. In these experiments, the lower temperature was used in order to decrease the normal rates to more easily measured values.

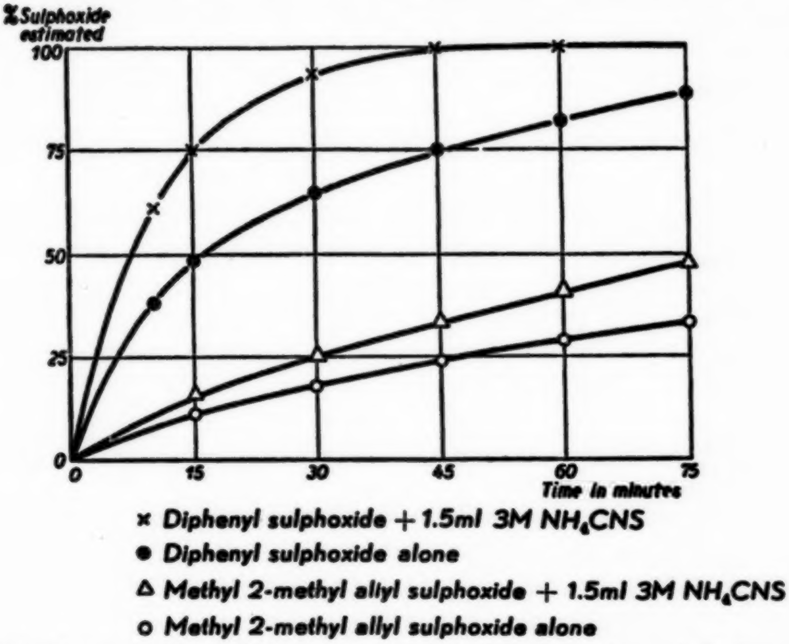


Fig. 1. Effect of ammonium thiocyanate on rate of reduction of diphenyl and methyl 2-methylallyl sulphoxides by titanous chloride at 40°

Clearly, the thiocyanate must engage in some specific interaction with sulphoxide groups. In this respect, it is significant that a mixture of titanous chloride and sulphoxide in concentrations as recommended gives rise to complex precipitates when thiocyanate is added. The formation of these precipitates is dependent on the presence of all three components, the concentration of thiocyanate and to some extent the nature of the sulphoxide. The addition of 5 ml 3 *M* ammonium thiocyanate to such mixtures produces precipitates in the case of all the sulphoxides listed, both saturated and unsaturated, except for methyl

2-methylallyl and diallyl sulphoxides. These complexes, which redissolve during the course of the analysis, vary in colour from red to green and in consistency from semi-liquid to flocculent. Their nature has not been fully investigated but they appear to be unstable when isolated and of variable composition, although indications were obtained that the titanous and sulphoxide contents were about equimolar. Although these complexes are not always precipitated under the recommended procedure, the inherent tendency towards their formation is undoubtedly closely associated with the catalysis by thiocyanate.

2. *Amount of thiocyanate required.* The figures given in Table III show that the sulphoxides appear to fall into two distinct groups, one showing a steady increase in the percentage estimated with the amount of thiocyanate present and the other passing through a minimum with small amounts present before increasing steadily. Only methyl 2-methylallyl and diallyl sulphoxides show this minimum effect.

In general, under the conditions of the recommended procedure, as little as 0.01 ml 3*M* ammonium thiocyanate solution is found to have a noticeable effect, 0.5 ml being the minimum amount required for complete estimation. Beyond this quantity, no further change is observed. The results for saturated sulphoxides and those unsaturated sulphoxides not requiring thiocyanate for complete estimation, remain unaffected by the presence of thiocyanate.

TABLE III

VARIATION OF AMOUNT OF THIOCYANATE IN RECOMMENDED PROCEDURE (b)

Volume of 3*M* ammonium thiocyanate present (ml)	% estimated	
	n-Propyl cinnamyl sulphoxide	Methyl 2-methylallyl sulphoxide
0	91.1	96.3
0.01	93.7	92.8
0.02	95.5	91.8
0.05	96.8	92.8
0.10	98.7	96.1
0.20	—	97.9
0.40	—	98.9
1.50	99.7	99.6

3. *Effect of sulphoxide structure.* The examples of phenyl cinnamyl, phenyl allyl and phenyl benzyl sulphoxides quoted in Table II, suggest as a general principle that an unsaturated sulphoxide, having a phenyl group as one substituent on the sulphur atom, will be correctly estimated even in the absence of thiocyanate. No doubt this reflects the increased stability of either the sulphoxide molecule or some intermediate in the reduction stage.

References p. 545.

Preparation and physical data of sulphoxides

Two modifications of a general method of preparation of the sulphoxides were employed.

In the case of dialkyl, alkyl alkenyl and dialkenyl sulphoxides, the pure sulphide was dissolved in purified acetone (25 % solution w/w) and a slight excess of 30 % hydrogen peroxide added slowly to the stirred solution at 0°. After a further 24-30 hours at room temperature the acetone was removed under reduced pressure, the aqueous residue extracted with chloroform, the extracts dried over freshly calcined magnesium sulphate and the solvent then evaporated at about 50 mm pressure. The residue was carefully fractionated or recrystallised to constant melting point from light petroleum/5 % chloroform in appropriate cases.

When the sulphide to be oxidised had an aryl group attached to the sulphur atom better yields were obtained if the solvent employed for the oxidation were acetic acid and the temperature held at $\sim$ 20°. After 24 hours the solution was poured into water and the oil extracted with chloroform. The extracts were freed from acetic acid by washing with sodium bicarbonate solution, dried over magnesium sulphate and the sulphoxide isolated and purified as above. Phenyl methyl, cyclohexyl methyl, di-*n*-butyl, diallyl, phenyl allyl, methyl 2-methylallyl, 1,3-dimethyl-allyl *n*-propyl and cyclohexenyl methyl sulphoxides were found to be very hygroscopic and could be obtained free from water only if considerable care were exercised in their purification and storage.

Diphenyl sulphoxide m.p. 70.0-70.3° (Found: C, 71.1; H, 5.1; S, 16.2. Calc. for $C_{12}H_{10}OS$: C, 71.2; H, 5.0; S, 15.9 %).

Phenyl methyl sulphoxide b.p. 75°/0.01 mm. After five crystallisations from petroleum ether (40°)/chloroform at -40°, had m.p. 30.0-30.5° (Found: C, 59.9; H, 5.95; S, 23.2. Calc. for C_7H_8OS: C, 60.0; H, 5.7; S, 22.9 %).

Phenyl cyclohexyl sulphoxide. After four crystallisations had m.p. 60.5-61.0° (Found: C, 69.1; H, 7.7; S, 15.3. Calc. for $C_{12}H_{16}OS$: C, 69.25; H, 7.7; S, 15.4 %).

Cyclohexyl methyl sulphoxide b.p. 88°/0.05 mm. n_D^{20} 1.5119 (Found: C, 57.6; H, 9.6; S, 22.0. Calc. for $C_7H_{14}OS$: C, 57.5; H, 9.65; S, 21.9 %).

Di-n-*butyl sulphoxide.* After five crystallisations at - 40° had m.p. 35-36° (Found: C, 59.2; H, 11.2; S, 19.7. Calc. for $C_8H_{18}OS$: C, 59.3; H, 11.1; S, 19.76 %).

Diallyl sulphoxide b.p. 60-61°/0.05 mm. After four crystallisations at - 40° had m.p. 23.0-23.5° (Found: C, 55.4; H, 7.75; S, 24.8. Calc. for $C_6H_{10}OS$: C, 55.3; H, 7.75; S, 24.6 %).

Phenyl allyl sulphoxide b.p. 70°/0.05 mm. n_D^{20} 1.5790 (Found: C, 65.1; H, 6.0; S, 19.3. Calc. for $C_9H_{10}OS$: C, 65.1; H, 6.0; S, 19.3 %).

Methyl 2-methylallyl sulphoxide b.p. 99-99.5°/13 mm. n_D^{20} 1.4996 (Found: C, 50.6; H, 8.45; S, 27.3. Calc. for $C_5H_{10}OS$: C, 50.8; H, 8.55; S, 27.1 %).

n-*Propyl 1,3-dimethylallyl sulphoxide* b.p. 60°/0.1 mm. n_D^{20} 1.4903 (Found: C, 59.8; H, 10.0; S, 19.8. Calc. for C_8H_{16} OS: C, 60.0; H, 10.0; S, 20.0 %).

n-*Propyl cinnamyl sulphoxide*. After three crystallisations had m.p. 57.5-58° (Found: C, 69.0; H, 7.75; S, 15.4. Calc. for $C_{12}H_{16}OS$: C, 69.2; H, 7.7; S, 15.4 %).
n-*Butyl cinnamyl sulphoxide*. After three crystallisations had m.p. 65.5-66.0° (Found: C, 70.3; H, 8.2; S, 14.3. Calc. for $C_{13}H_{18}OS$: C, 70.3; H, 8.10; S, 14.4 %).
Phenyl cinnamyl sulphoxide. After four crystallisations had m.p. 68.0-68.2° (Found: C, 74.5; H, 5.95; S, 13.2. Calc. for $C_{15}H_{14}OS$: C, 74.4; H, 5.79; S, 13.2 %).
Cyclohexenyl methyl sulphoxide. After repeated fractionation the sample was still not quite pure and apparently contained a more oxygenated product of almost the same volatility as the sulphoxide. The high boiling point (65°/0.005 mm) and thermal instability precluded the use of an efficient packed fractionating column and although the purity was raised slowly from 90 to 97 % (based on titanous chloride reduction) the increasing difficulty of separation and high losses of material presented practical obstacles to an improvement on this figure. n_D^{20} 1.5383 (Found: C, 58.1; H, 8.4; S, 21.9; Calc. for $C_7H_{12}OS$: C, 58.3; H, 8.34; S, 22.2 %).
Phenyl benzyl sulphoxide. After five recrystallisations had m.p. 121-122° (Found: C, 72.0; H, 5.7; S, 14.6. Calc. for $C_{13}H_{12}OS$: C, 72.2; H, 5.5; S, 14.8 %).
Dibenzyl sulphoxide. Difficulty was experienced in obtaining a pure product. Samples prepared as described and crystallised from petroleum ether/chloroform to constant m.p. 133.5-134° were found to be only 90 % pure (titanous chloride reduction). Elemental analysis showed the presence of a more oxygenated impurity (Found: C, 71.85; H, 6.1; S, 13.65. Calc. for $C_{14}H_{14}OS$: C, 73.0; H, 6.1; S, 13.9 %).

Further careful recrystallisation from aqueous alcohol raised the purity to a limiting value of 97.5 % without altering the m.p. (Found: C, 72.55; H, 6.2; S, 13.8 %). Fractional sublimation in high vacuum did not improve this figure, neither did variations in the preparation conditions, *e.g.*, use of exactly equivalent quantities of hydrogen peroxide or equivalent quantities of *tert*-butyl hydroperoxide.

A possible explanation lies in the production of some sulphone which has been shown to form mixed crystals with the sulphoxide[7].
Diphenyl selenoxide was prepared by the method of EDWARDS *et al.*[8] and had m.p. 111.0-111.5° (Found: C, 57.6; H, 4.2. Calc. for $C_{12}H_{10}OSe$: C, 57.8; H, 4.0 %).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Dr L. BATEMAN for helpful criticisms and to the Analytical Department for the microanalyses recorded in this and the preceding paper. The work forms part of a programme of fundamental research undertaken by the Board of the British Rubber Producers' Research Association.

SUMMARY

A reductometric method utilising titanous chloride has been developed for the estimation of sulphoxides. It has been shown that allylic sulhpoxides give low results and the cause and elimination of these errors are discussed.

RÉSUMÉ

La méthode de réduction par le chlorure de titane (III) a été appliquée au dosage des sulfoxydes. Les sulfoxydes allyliques donnent des résultats trop faibles. Les auteurs discutent les causes d'erreurs et le moyen de les éviter.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine reduktometrische Methode zur Bestimmung von Sulphoxyden mit Titan (III) chlorid wurde entwickelt. Die Verfasser haben gezeigt, dass man für Sulphoxyde, welche die Allylgruppe enthalten, zu niedrige Werte erhält. Der Grund dieses Fehlers und seine Behebung wurden erörtert.

REFERENCES

[1] H. Böhme, *Ber.*, 70B (1937) 379.
[2] E. Glynn, *Analyst*, 72 (1947) 248.
[3] D. Barnard and K. R. Hargrave, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 476.
[4] L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2639.
[5] P. Butts, W. Meikle, J. Shovers, D. Kouba and W. Becker, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 947.
[6] J. Newton Friend, *Text book of inorganic chemistry*, Griffin and Co. Ltd., (1921) Vol. V. p. 254.
[7] H. Rheinboldt and E. Giesbrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 973.
[8] O. Edwards, W. Gaythwaite, J. Kenyon and H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, (1928) 2293.

Received June 7th, 1951

MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

VII. THE DETERMINATION OF HYDROXYLAMINE AND NITRATES

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

We have attempted to apply the procedure described in an earlier paper[1], using standard solutions of ferric alum and mercurous nitrate, to the determination of three reducing substances, hydroquinone, hydrazine and hydroxylamine. Satisfactory results were only obtained with hydroxylamine. Low and erratic results were obtained when hydrazine was determined, and with hydroquinone the red-brown colour of the benzoquinone produced in the oxidation interfered with the end-point. Attempts to remove the quinone by addition of various solvents immiscible with water were unsuccessful .We were able however, to determine hydroxylamine satisfactorily by this procedure.

To ensure complete reduction, a boiling time of 3-5 min was found necessary, amounts of hydroxylamine ranging between 5 and 25 ml of a 0.1*N* solution being determined. The end-point of the titration was sharp, and no re-oxidation of the ferrous iron occurred under the conditions employed. The results of these experiments are summarized in Table I. A number of solutions containing hydroxylamine, supplied as unknowns was also analysed, the results being recorded in Table II.

DETERMINATION OF NITRATES

One of the most convenient methods for the determination of nitrate is based on reduction with a known excess of a standard solution of ferrous sulphate, followed by oxidimetric titration of unconsumed ferrous iron. The method was improved by KOLTHOFF, SANDELL AND MOSKOVITZ[2], who reduced the time of reaction to 3 minutes by use of a molybdate catalyst. Under their experimental conditions it was necessary for the reaction to proceed in an atmosphere of carbon dioxide to prevent aerial oxidation of the ferrous iron.

We have attempted to complete the determination by direct titration of the

RESULTS

TABLE I

DETERMINATION OF HYDROXYLAMINE
ml OF 0.1N SOLUTION

Found	Required
25.02	25.00
25.00	25.00
20.00	20.00
20.00	20.00
14.98	15.00
15.02	15.00
10.00	10.00
10.00	10.00
5.00	5.00
5.00	5.00

TABLE II

ANALYSIS OF HYDROXYLAMINE HYDROCHLORIDE SOLUTIONS SUPPLIED AS UNKNOWN
ml OF 0.1N SOLUTION

Found	Required
9.26	9.25
7.98	8.00
13.45	13.40
17.36	17.40
22.62	22.60
25.00	25.00
14.98	15.00
10.00	10.00

ferric iron produced using standard mercurous nitrate, but even the minimum amount of molybdate necessary as catalyst interfered with the titration[3]. Attempts to mask the molybdenum by addition of various complexing reagents were unsuccessful.

Recently LEITHE[4] has made a notable advance by establishing conditions which eliminate the need for a catalyst and an inert atmosphere. In 12-16 N sulphuric acid, in the presence of sodium chloride, he found that the reaction was complete within 3 minutes. Our titrations using mercurous nitrate were repeated after reduction of the nitrate under LEITHE's conditions. Unfortunately the high acid concentration necessary is unfavourable to the mercurous nitrate titration, and the results are not as accurate as those obtained by the back-titration method used by LEITHE, tending to be slightly high even after deducting the blank values. Amounts of nitrate supplied as unknowns yielded the results given in Table III.

TABLE III

ANALYSIS OF NITRATE SOLUTIONS SUPPLIED AS UNKNOWNS
ml OF 0.1N SOLUTION

Found	Required
25.01	25.00
25.15	25.00
20.20	20.00
20.20	20.00
15.15	15.00
15.10	15.00
10.16	10.00
10.20	10.00

EXPERIMENTAL

Determination of Hydroxylamine

Solutions Required

0.1M Ferric ammonium sulphate in 1N sulphuric acid.
0.1M Mercurous nitrate in 0.8N nitric acid.
0.1N Hydroxylamine hydrochloride, standardised against potassium bromate.
40 per cent Ammonium thiocyanate.

Procedure

A measured excess of 0.1M ferric ammonium sulphate solution was added to a suitable quantity of the hydroxylamine hydrochloride contained in a conical flask. An excess of 10 to 30 ml is advisable. The sides of the flask were washed down, and the contents boiled gently for 3-5 min. 100 ml of 1N sulphuric acid were added, and the solution cooled under the tap. An excess of 40 per cent ammonium thiocyanate was added (10 to 15 ml suffices for 10 to 30 ml excess of the ferric solution), and the solution titrated until the deep red colour began to fade. The titration was continued, shaking the flask between each drop, and allowing 15 sec. between each addition, until the end-point was reached.

Standardisation of the 0.1N *ferric ammonium sulphate*

An amount of the ferric solution corresponding to that used in the actual determination was titrated exactly as above except that the addition of hydroxylamine and the boiling were omitted.

The amount of hydroxylamine present was calculated from the difference between the two titres.

Determination of Nitrate

Solutions Required

0.1N Potassium nitrate.
0.1N Ferrous ammonium sulphate in 50 per cent sulphuric acid and containing 20 g of sodium chloride per litre.
0.1M Mercurous nitrate in 0.8N nitric acid.
40 per cent Ammonium thiocyanate.

Procedure

The nitrate solution in a conical flask, was treated with an excess of the ferrous ammonium sulphate reagent, (10-15 ml is a suitable amount) and 20 ml of concentrated sulphuric acid. The solution was boiled gently for 3 minutes and cooled under the tap. It was then nearly neutralised with 5N sodium hydroxide, and 20-50 ml of 40 per cent of ammonium thiocyanate added. Mercurous nitrate was added from a burette to the cold solution till the deep red colour began to fade to pale orange. The titration was finished dropwise, shaking thoroughly and allowing a standing time of 15 seconds after addition of each drop.

THE APPLICATIONS OF MERCUROUS NITRATE AS A REDUCTIMETRIC REAGENT

This paper is the last of the series describing our studies of mercurous nitrate as a reductimetric reagent. Accordingly we have summarised its uses and possible further application in Table IV.

TABLE IV

USES OF MERCUROUS NITRATE

Direct Determination	Indirect Determination	Possible Further Applications
Ferric Iron	Mercurous Mercury	Lead (after pptn as chromate)
Chromate	Hydroxylamine	Barium (,, ,, ,, ,,)
Vanadate		Sulphate (by the chromate method)
Persulphate		Tin (II)
Chlorate		Titanium (III)
Permanganate		Uranium (IV)
Hydrogen peroxide		
Copper		

SUMMARY

Hydroxylamine can be determined indirectly using standard mercurous nitrate, by treating the test solution with an excess of standard ferric alum, and back titrating the excess.

The same procedure cannot be recommended for the determination of hydrazine and hydroquinone. The results with hydrazine were irregular and generally low. With hydroquinone, the brown colour of the oxidation product masked the end-point.

An attempt was made to determine nitrate after reduction with ferrous ammonium sulphate, but the high acidity required is unfavourable for mercurous nitrate titration, and results are only accurate to about 1 per cent.

RÉSUMÉ

L'hydroxylamine peut être dosée indirectement au moyen d'une solution standard de nitrate de mercure(I). On traite la solution à analyser par une solution d'alun ferrique titrée, en excès et on détermine cet excès. Les résultats obtenus avec l'hydrazine ne sont pas reproductibles et en général trop bas. Avec l'hydroquinone, la coloration brune de son produit d'oxydation gène le virage.

Des essais ont été effectués pour doser les nitrates après réduction au moyen de sel de MOHR; mais la forte acidité de la solution n'est pas favorable à la titration par le nitrate de mercure(I). La précision des résultats n'est que de 1 % environ.

ZUSAMMENFASSUNG

Hydroxylamin kann indirekt mit Hilfe einer Mercuronitrat-Standardlösung bestimmt werden, indem man die Probelösung mit einem Überschuss an titrierter Eisenalaunlösung versetzt und den Überschuss zurücktitriert.

Für die Bestimmung von Hydrazin und Hydrochinon kann dieses Verfahren nicht empfohlen werden. Die mit Hydrazin erhaltenen Ergebnisse sind nicht reproduzierbar und im Allgemeinen zu niedrig. Beim Hydrochinon stört die braune Färbung des Oxydationsproduktes die Endpunktbestimmung.

Versuche zur Bestimmung der Nitrate, nach Reduktion mit MOHR'schem Salz, wurden unternommen, aber der hohe Säuregrad der Lösung beeinflusst die Mercuronitrattitration ungünstig, sodass die Genauigkeit der Ergebnisse nur ungefähr 1 % beträgt.

REFERENCES

[1] R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 474.

[2] I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL AND B. MOSKOVITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1454.

[3] R. BELCHER AND T. S. WEST, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 268.

[4] W. LEITHE, *Anal. Chem.*, 21 (1948) 1082.

Received December 1st, 1950

THE USE OF OZONE AS A TITRIMETRIC AGENT FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF OLEFINIC UNSATURATION

by

H. BOER AND E. C. KOOYMAN

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Netherlands)

INTRODUCTION

The quantitative determination of olefinic unsaturation has been the object of considerable research effort for many years. However, the methods so far proposed — though sometimes satisfactory for the analysis of special groups of compounds — are generally lacking in scope and reliability. In discussing the shortcomings of these methods we will limit ourselves to a brief survey.

a. Halogen addition methods are widely used in petroleum industry for the determination of wax cracker olefins and other cracking products; although several modifications have been advanced in the course of time[1], these methods are still somewhat unsatisfactory because of substitution reactions or incomplete addition to the double bonds. This applies to both the bromine number and to the iodine number methods.

b. Quantitative catalytic hydrogenation[2] may give satisfactory results, but is very sensitive towards traces of sulphur compounds present in the mixture because of catalyst poisoning. It is limited to those olefins containing substituents which are not attacked under the reaction conditions.

c. The addition of dinitrogen tetroxide[3] has the advantage of indicating the volume percentage of unsaturates. Here too, general applicability is poor and oxidative side reactions are often prohibitive.

d. Perbenzoic acid[4] also reacts with compounds containing loosely bound hydrogen atoms or aromatics[5], whereas different olefins are attacked at widely varying speeds depending on their structures[6].

e. Percolation at low temperatures is rather laborious and seems to be only applicable to hydrocarbons.

In the present paper a new method is described which aims at providing a reliable and more generally applicable tool, using ozone as a titrimetric agent.

1. ADDITION REACTIONS OF OZONE

It has been known for quite a long time that ozone is capable of adding rapidly to double bonds even at low temperatures. Since the pioneer work in this field by HARRIES[7], ozone has been widely used for the determination of the positions of double bonds, hydrolysis of the ozonides giving carbonyl compounds which are often readily identifiable products. In recent years, WIBAUT and his collaborators[8] successfully employed ozone as a means of studying the reactivities of aromatic bonds. As for the structure of ozonides as well as for the mechanism of the addition of ozone we refer to the literature[9].

However, the use of ozone as a titrimetric agent for the determination of unsaturation has so far been impossible because of the fact that this obviously requires a constant stream of ozone, BERTHELOT tubes giving strongly varying ozone outputs. Moreover, large amounts of oxygen have to be used because of the low ozone content obtainable if one wishes to avoid the use of large batteries of tubes; as a result, losses of volatile unsaturates and solvents are inevitable. Other disadvantages inherent in the use of this method of ozone generation are the high tensions required (about 10000 V) and the large size of the fragile apparatus. The attempts to come to quantitative absorption measurements made by NOLLER *et al.*[10] are clearly suffering from these drawbacks.

2. OUTLINE OF METHOD

The above mentioned disadvantages could be overcome by the construction of an electrolytic ozone generator providing a *constant* stream of concentrated ozone[11]. Consequently the time elapsing between the beginning of ozone absorption and the escaping of unreacted ozone from the test solution is a quantitative measure for the unsaturation, assuming the addition reaction to have proceeded to completion. As will be shown in the following section, this actually proved to be the case when working under suitable conditions.

The occurrence of free ozone in the solution could be readily detected by using a very small amount of a suitable dye as an indicator. The latter is attacked more slowly than the unsaturates and is rapidly decolorized (mostly within 4 seconds) as soon as ozone addition is complete. This method is further referred to as the *indicator method*. In many cases, the end-point was further checked by a continuous iodometrical titration of the gases escaping from the reaction vessel, plotting the amounts of escaping ozone against time. From these, the amount of reacted ozone was calculated; this method is designated as the *graphical method*.

3. APPARATUS

A detailed description of the electrolytic ozone generator has been given by one of the present authors (H.B.)[11]. This apparatus provided a stream of oxygen containing about 12.5 % by weight of ozone, which corresponded to about 13 millimoles of ozone per hour when using a current of about 18 amps[*].

The ozonometrical equipment is represented in Figs. 1 and 2.

The ozone current is dried by means of condensing vessel A, cooled by dry ice-alcohol.

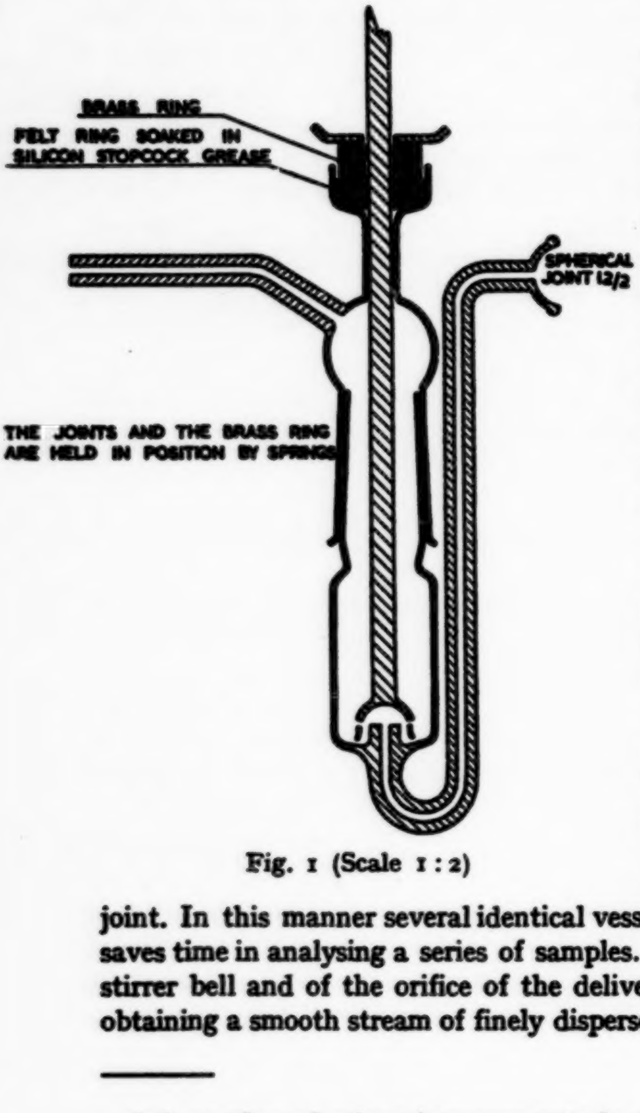

BRASS RING
FELT RING SOAKED IN SILICON STOPCOCK GREASE
SPHERICAL JOINT 12/2
THE JOINTS AND THE BRASS RING ARE HELD IN POSITION BY SPRINGS

Fig. 1 (Scale 1 : 2)

Before measurements are made the ozone escapes via valve B[**], pressure regulator H and valve C[**] into the hood. The purpose of the pressure regulator H is to give the ozone exactly as much pressure (about 3.5 cm of water) as is necessary for conquering the liquid pressure in F. The level of the 30% sodium chloride solution in H is adjusted by raising or lowering bulb M, so that the pressure as indicated by manometer L is the same when turning valve B either to H or to F.

Adsorption columns D and E are VIGREUX shaped; a neutral solution of 1% and 0.5% respectively of potassium iodide is dripping from the separatory funnels.

In the reaction vessel F the ozone is introduced under a quickly rotating bell-shaped stirrer (1200 r.p.m.). The gas delivery tube containing part of the vessel is connected to the cap and stirrer by means of a ground joint. In this manner several identical vessels may be used consecutively, which saves time in analysing a series of samples. The position and dimensions of the stirrer bell and of the orifice of the delivery tube are critical with respect to obtaining a smooth stream of finely dispersed ozone.

---

[*] A number of minor improvements in the generator which have been made since will be published in the *"Recueil des travaux chimiques des Pays Bas"*.

[**] The bore of the valves used should be at least 3 mm. The connections between B and F, C and D should be as short as possible. Flexible connections can be made with PVC tubing.

References p. 562.

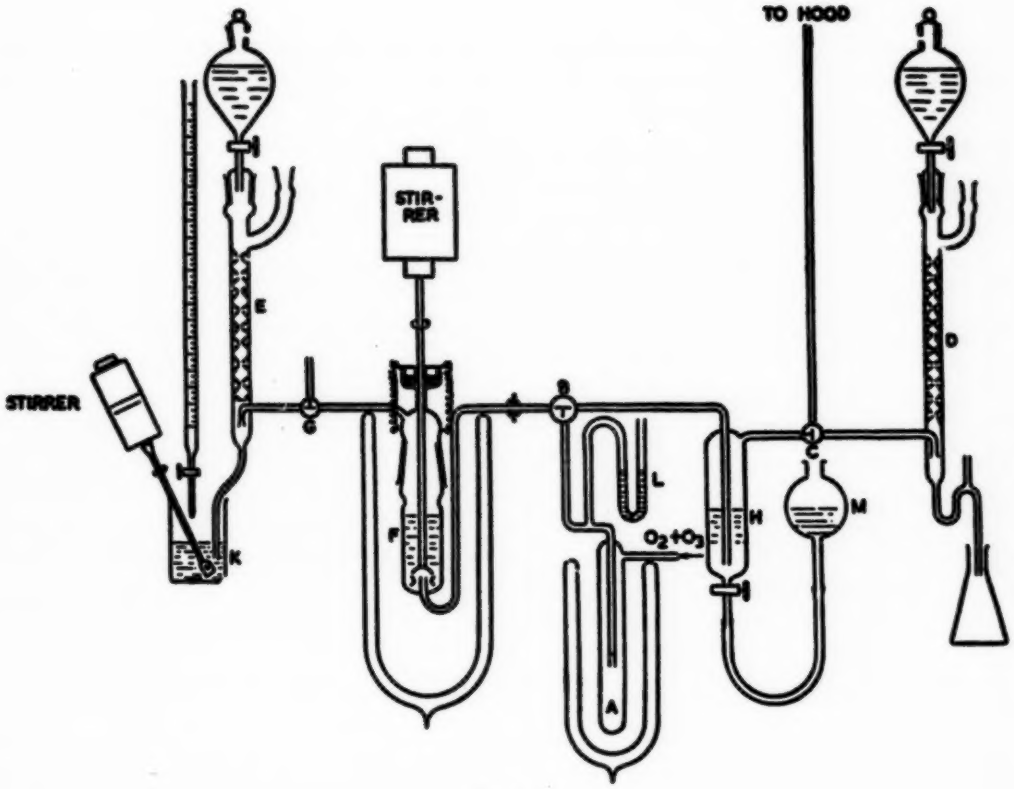


Fig. 2

Stability of ozone output

At a constant electrolysing current the ozone output of the generator is also a constant, provided the temperature of the apparatus remains the same. This may be achieved by cooling with a sufficiently fast flowing stream of tap water (150-200 litres/hr.). The variation in the concentration of the sulphuric acid electrolyte can be kept low by using a fairly large volume, *e.g.*, 10 litres. Therefore, only variations in the strength of the electrolysing current may cause difficulties. If the mains supply feeding the rectifier cells does not vary to a great extent, no stabilization is necessary. Otherwise a stabilizer must be used which controls the electrolysing current by means of a servo mechanism. A suitable stabilizer will be described in the paper already announced on page 552. In this way the ozone output can be kept constant within some 0.5 % in the course of about 10 hours, constancy in the course of one determination being 1-2 ‰. This means saving of time, a determination of the ozone output being necessary only at the beginning and end of a long series of analyses.

4. PROCEDURE

b mg (about 4 mmol) of the olefinic substance is weighed in the lower part of the reaction vessel, dissolved in 14 ml of chloroform, and 1 ml of a solution of the indicator is added. The vessel is positioned and cooled to -40° C.

By turning valve C, the ozone is passed through column D for exactly five minutes. After acidification the quantity of separated iodine is titrated with 0.1 *N* sodium thiosulphate; the quantity of thiosulphate amounts to *a* ml 0.1000 *N* (About 20 ml at an ozone output of about 12 mmol/hr).

By turning valve B the ozone flows through the solution to be analysed; the exit gas is passed via valve G through column E. The reaction time *t* (about 20 minutes) is given by the time elapsing between the turning of valve B and discoloration of the reaction mixture.

Beaker K contains dilute sulphuric acid and starch. The iodine liberated by the exit gases is titrated with 0.01 *N* thiosulphate, readings being taken every 30 seconds. In calculating the reaction time from the graph obtained in the manner already described, an empirical correction of -0.5 minute is made for the time elapsing between the actual end-point and the first appearance of a blue colour in K. This correction is necessary because of the gas volume above the solution.

The results have been expressed on the basis of the following formula:

$$\frac{160 \cdot a \cdot t}{b}$$

Thus, these values are directly comparable to bromine numbers (the weight of bromine consumed by 100 g of the unsaturated material), these being the most widely used figures to indicate the extent of unsaturation. It is proposed to indicate these values by the term "O-B values" (Ozone-Bromine).

5. STARTING MATERIALS

Chloroform. The commercial product was successively washed with dilute alkali, water, 50 % calcium chloride solution, water, dried on calcium chloride for 24 hours and distilled. To avoid phosgene formation the liquid was not kept on calcium chloride and stored in 250 ml stoppered bottles in the dark.

Indicators. The following indicators were used: Ceroline Echtblauw R (from Dutch Color & Chemical Works Limited), Sudan Rot 7B (from I.G. Farben), Bordeaux Organol M and Ecarlate Organol (both from Ste Ame des Matières Colorantes Saint-Denis). The former two were dissolved in chloroform to give a 1‰-solution, the others to give a 0.5 ‰-solution.

*Unsaturates**. Tables I, III and IV show some physical constants of the olefins examined together with the literature data. Hexene-1, hexene-2, heptene-1, heptene-3, 3,3-dimethylbutene-1, di*iso*butylene, tri*iso*butylene, tetra*iso*butylene, 2,2,5,5-tetramethylhexene-3, 2-methylundecene, cyclohexene and the methylcyclohexenes were boiled with sodium and fractionated. Cetene, diallyl, dimethallyl, 2,3-dimethylbutadiene-1,3, indene, dicyclopentadiene, limonene, allyl chloride methallyl acetate, diallyl ether and dimethallyl ether were fractionated. The rest of the samples, some of which are pure products from this laboratory's hydrocarbon collection, were used without further purification. The distilled olefins were stabilized with 0.01 % of 2,6-di*tert*.butyl-4-methylphenol. The purity of some of the samples analysed — except those marked by an asterisk — is probably not better than 95 %.

---

* Most of these were kindly put at our disposal by various colleagues of this Laboratory.

6. RESULTS

The results of the experiments are shown in Tables I, III and IV, which also give results of Mc ILHINEY[12] and DUBOIS AND SKOOG[1] bromine number determinations and perbenzoic acid titrations.

7. DISCUSSION

Hydrocarbons. Table I shows that there are no major discrepancies between the theoretical values and the experimental results, the only exception being di*iso*butylene, where the values obtained were consistently high by some 6 percent*.

The results indicate that a conjugated diene (*e.g.*, dimethyl butadiene) reacts with the *two* double bonds. Sudan Rot 7B fades shortly after one equivalent of ozone has reacted; consequently, the more resistant dye Ecarlate Organol had to be used. With mixtures containing small quantities of these dienes, the application of the dye Sudan Rot 7B is still possible because the first double bond of a conjugated system seems to be more reactive as compared with the double bond of a monoolefin. During the time that the monoolefins are reacting the second bond of the conjugated diene is also attacked. This is shown in Table II, which records the results of experiments with mixtures of dimethylbutadiene (D.B.) and *n*-heptene-3. As was to be expected, the DUBOIS AND SKOOG titration yields too low values here.

In the case of olefins such as 3,3-dimethyl-butene-1 and 2,2,5,5-tetramethylhexene-3 the reaction velocity is low as compared with that of normal olefins, probably owing to steric hindrance. In these cases, the dye Bordeaux Organol M has to be used.

Mixed aromatic-olefinic systems such as indene, allylbenzene or styrene react

---

* The cause of this discrepancy is still under investigation.

TABLE I

Compound	B.p. obs.	B.p. lit.	n_D^{20} obs.	n_D^{20} lit.	theoretical bromine number	O-B indicator	O-B graphical	indicator	McILHINEY bromine number	DUBOIS AND SKOOG bromine number	perbenzoic acid bromine number
Hexene-1	63.7	64.1	1.3889	1.3821	190	192	193	S	—	—	181
Hexene-2	—	68	1.3990	1.3942	190	185	188	S	—	183	193
Heptene-1	93.5-.8	93.5	1.4000	1.3998	163	161	161	S	—	163.5	153
Heptene-3*	96.0	96.0	1.4050	1.4049	163	162	164	S	—	162.5	170
Octene-1	121.3	121.3	1.4088	1.4088	143	143	—	C	—	—	—
Cetene *	170/37 mm	155/15 mm	1.4412	1.4418	71.5	70.5	66	S	68.5	71.0	64.0
2-Methylbutene-2	38.5	38.4	1.387	1.3878	228	—	224	S	—	217	253
2,3-Dimethylbutene-2	72.4-.6	72.9-73.2	1.4121	1.4115	190	192	193	S	—	193	—
3,3-Dimethylbutene-1 *	41.2	41.2	1.3765	1.3765	190	189.5	190.5	B	—	201	227
2,2,4-Trimethylpentene-1 *	—	101.2	1.4089	1.4082	143	153	152	S	—	154	143
2,2,4-Trimethylpentene-2	—	104.5	1.4163	1.4158	143	—	151	S	—	156.5	143
Di*iso*butylene	101.0-.5	102.6	1.4102	—	143	150	153	S	75 a)	142	146
Tri*iso*butylene	83/42 mm	179-81	1.4306	1.431	95.3	95.5	95.5	R	7 a)	95.0	86.0
Tetra*iso*butylene	115/16 mm	110/15	1.4493	1.448	71.5	—	72.0	—	—	76.0	70.5
Propylene tetramer	—	—	1.4378	—	95.3	—	93.5	—	—	107	—
2,2,5,5-Tetramethylhexene-3	122	125.0	1.4113	1.4115	114	119.5	120	B	60 a)	262	118
2,6-Dimethylheptene-3	126.9	129	1.4125	1.4123	127	126	127	C	—	125	—
Dodecene-1 *	—	213.5	1.4307	—	95.3	95.8	95.8	S	—	94.1	—
2-Methylundecene-1	102/15 mm	211	1.4360	—	95.3	97.5	97.5	S	—	96.0	96.0
2-Methyltridecene-1	—	—	—	—	81.7	82.1	—	C	—	—	—
Diallyl	59.5	59.6	1.4045	1.4044	391	367	365	S	—	373	254
Dimethallyl	114	114	1.4287	1.4309	290	—	276	—	231	263	280
Hexadiene-2,4	—	82	—	1.4384	391	373	369	E	—	—	—
2,3-Dimethylbutadiene-1,3	68.2	69.6	1.4388	1.4377	391	380	380	E	—	308	448
Cyclopentene *	—	44.2	1.4279	1.4225	235	230	232	S	—	229	264
1-Propylcyclopentene-1 *	—	132	1.4462	1.4450	145	144.5	147	S	—	187	146.5
Dicyclopentadiene	93/70 mm	170	—	—	242	—	239	—	—	242	235
Indene	74-6/27 mm	182.4	1.5728	1.5764	137.5	131	130	S	—	134	148
Cyclohexene	83.4	83.6	1.4468	1.4465	195	—	188	—	187	196	202
Methylcyclohexenes	104-13	—	1.4469	—	167	164	165	C	—	174	—
Dimethylcyclohexenes	116-20	—	1.4474	—	148	146	148	C	—	150	—
Trimethylcyclohexenes	79-92/100 mm	—	1.4493	—	129	126	129	C	—	135	—
Limonene	67.5-9.5	178	1.4734	1.4727	235	227	222	E	—	222	228
Allylbenzene	—	156	1.5136	1.5143	135.5	—	129.5	—	—	127	68.0
Styrene *	—	—	—	—	154	156	154	S	—	153	—

a) Excessive substitution

TABLE II

Mol. % D.B.	Theoretical value d)	O-B indicator	O-B graphical	Theoretical value e)	DUBOIS & SKOOG
2.79	168.5	167.5	167.5	164	167
5.83	174	175.5	176	165	169
100	391	380	380	196	308

Indicator: Sudan Rot 7B
d) calculated for two double bonds in D.B.
e) calculated for one double bond in D.B.

smoothly with the olefinic double bond; apparently, the aromatic nucleus is attacked only very slowly[8, 9].

Substantial deviations are found when using the DUBOIS & SKOOG method for 3,3-dimethylbutene-1 (+6 %), tetra*iso*butylene (+6 %), propylene tetramer (+13 %), 2,2,5,5-tetramethylhexene-3 (+130 %), 2,3-dimethylbutadiene (-42 %), 1-propylcyclopentene-1 (+29 %) and methylcyclohexenes (+4 %).

Substituted unsaturates. These compounds (Table III) form a field of application of ozonometry where — except in a few cases — other examined methods are leading to incorrect results. According to HARRIES[7] "perozonides" should be formed with this type of compounds; the fact that approximately the theoretical values are found for the ozone absorption tends to show that this effect — if existing at all — is at most to be expected at prolonged ozonizations.

Since most substituted olefins react more slowly than alkenes, the "resistant" indicator Bordeaux Organol M was used in these cases.

The fact that the aldehyde group does not consume any ozone is a striking example of the extent to which side reactions are avoided by the low reaction temperature and the great reaction velocity of the ozone addition reaction.

In most cases, the reaction velocity of the DUBOIS AND SKOOG brominations is too low to permit a rapid and accurate determination; the time required for a single determination is sometimes as long as one hour.

Technical products. The results obtained with these mixtures (Table IV) are seen to be very satisfactory. Although theoretical values are — of course — lacking, the figures obtained correspond with what was to be anticipated on the basis of experience with bromine values and hydrogenation experiments. The sample "C_8 fraction cat. cracked gasoline" has been completely examined in this Laboratory. The O-B value (77.5) is in excellent agreement with the value obtained on the basis of hydrogenation and percolation (77.4-78.9).

It may be remarked that the bromine addition method according to MC ILHINEY yields values for these technical samples which — though consistently somewhat low — are preferable to the results of the titrations according to DUBOIS AND SKOOG.

TABLE III

Compound	B.p. obs.	B.p. lit.	n_D^{20} obs.	n_D^{20} lit.	theoretical bromine number	O-B indicator	O-B graphical	indicator	Mc Ilhiney bromine number	Dubois and Skoog bromine number	perbenzoic acid bromine number
Allyl alcohol	97	96-7	1.4133	1.4134	276	—	275	—	260	272	183
Methallyl alcohol	112	114.5	1.4260	1.4255	222	—	225	—	—	217	224
Allyl chloride	45.2-.4	44.6	1.4157	1.4154	209	—	205	—	—	b)	10.5
Methallyl chloride	72.2-.4	72.2	1.4273	1.427	177	—	173	—	—	b)	82.5
Allyl acetate	104.5	103-4	1.4046	1.4045	160	—	157	—	—	164 b)	15.0
Methallyl acetate	121.3	—	1.4119	—	140	—	134	—	—	b)	97.0
Diallyl ether	93.0	—	1.4170	—	326	335	—	B	—	296 b)	80.0
Dimethallyl ether	132	—	1.4301	—	254	250	250	B	—	b)	262
1-Chloro-3-bromopropene-1	131-2	130	1.5193	1.5255	103	107	103	B	—	b)	—
Allyl mustardoil	86-7/103 mm	150.7	1.5312	1.5221	161	—	159	—	—	b)	—
Undecylenic acid	123-4/1mm	165/10 mm	1.4502	—	87	83.6	85.4	S	—	83.3	—
Cinnamic acid	—	—	—	—	108	114	108	B	—	b)	—
Sorbic acid	—	—	—	—	286	—	262	—	—	b)	—
Methyl-β', β'-dimethylacrylate	133-6	—	1.4348	—	140	136	132	B	—	b)	—
Ethyl-allylphthalate	124-8/0.02 mm	—	1.5118	—	68.3	66.6	64.8	B	—	—	—
Allyl-diethylphosphate	73-0.02	—	1.4235	—	82.5	77.2	74.0	B	—	—	—
"Linalyl acetate"	99-101/13 mm	220	1.4529	1.4460	163	142	140	B	—	79	—
Acrylo nitrile	—	78-9	1.3930	1.393	302	—	285	—	—	b)	—
Oleic acid	—	286/100mm	1.4612	1.463	56.7	51.5	49	S	—	50.2	—
Whale oil	—	—	1.4749	—	—	—	75.6	—	—	68	—
Castor oil	—	—	1.4791	—	52-53 c)	52.2	52.5	S	—	52.4	—
"Geraniol"	109-110/13 mm	120/17	1.4712	1.4798	207	174	165	B	—	79	—
*iso*Butylideneacetone	85/80 mm	51/16 mm	1.4390	1.4394	143	135	129.5	B	—	b)	—
2-Methyl-4-ol-decene-1	100/2 mm	—	—	—	94.0	92.7	88.9	B	—	—	—
Citral, synth.	105-6/13	103/12 mm	1.4872	1.4875	210	—	209	—	—	113	—
Crotonic aldehyde	101.8	102	1.4370	1.4362	228	226	223	B	—	b)	—
Methacrolein	69	73.5	1.4139	—	228	208	204	B	—	b)	—
Methacrolein dimer	167	166	1.4545	1.4537	114	115	112	B	—	115	—
Acrolein diacetate	100/40 mm	—	—	—	101	98.5	95.4	B	—	b)	—

b) Very slow reaction

Summing up the results obtained with the above three groups of widely varying unsaturates we come to the conclusion that the ozonometric method is more generally applicable as compared with bromine addition methods. The perbenzoic acid method is seen to be unreliable.

TABLE IV

Compound	B.P. obs.	O-B indicator	O-B graphical	indicator	Mc Ilhiney bromine number	Dubois and Skoog bromine number	perbenzoic acid bromine number
C_8-fract. cat. cr. gasoline	122.6	77.5	79.5	S	71	103	79.5
Cat. cr. gasol.	120-50	46.2	47.0	C	43.8	57.5	—
Cat. cr. gasol.	150-80	28.4	28.4	C	25.4	34.6	—
Kuwait cr. gasoline	40-120	113	114.5	B	108	124	—
C_{12}-fract. Stanlow olefins	192-212	87.0	87.0	S	—	89.0	79.0
Stanlow olefins C_8-C_{18}	—	79.4	80.1	C	75.5	82.5	—
Pernis olefins C_8-C_{18}	—	82.2	80.8	C	81.5	85.5	—
Penna-oil fract.	310-40	5.5	—	S	—	6.6	6.0
Hydrocarbon synth. prod.	40-125	119	119	B	115	124	—

Tables I, III and IV:
S — Sudan Rot 7B
C — Ceroline Echtblauw R
B — Bordeaux Organol M
E — Ecarlate Organol
R — Rocelline Organol

8. INTERFERENCE

Since ozone reacts much more rapidly with substituted or polynuclear aromatics as compared with benzene[9], it was investigated whether these compounds are interfering in the ozonometric olefin determination. The substituted benzenes and naphthalene give rise to only minor deviations, provided one makes use of a "weak" indicator such as Ceroline Echtblauw R. More highly condensed aromatics react too rapidly with ozone and must be removed from the unsaturates prior to analysis, *e.g.*, by percolation over silicic acid.

Dialkyl sulphides were found to consume ozone to the extent of $^1/_4$ to $^3/_4$ mol per atom of sulphur, dependent on the structure of the compound. Thiophene and dibenzothiophene do not interfere, whereas benzothiophene consumes exactly one mol of ozone. Thus, when analysing a sample of gas oil, the sulphur compounds were removed together with the aromatics by means of percolation.

References p. 562.

9. REPEATABILITY

A series of determinations were made on the O-B value of a sample of *n*-octene-1. In order to get some insight into the reliability of the method, *varying* amounts of the olefin were analysed. Table V summarizes the results obtained; the analyses were made on three consecutive days.

TABLE V

Weighed (mg)	O-B value (Ceroline Echtblauw R)	Deviation from mean
301.6	138.9	— 0.13
279.4	139.2	+ 0.17
370.4	139.0	— 0.03
379.0	139.1	+ 0.07
405.9	139.0	— 0.03
427.3	139.1	+ 0.07
452.7	139.1	+ 0.07
466.2	138.4	— 0.63
505.7	139.6	+ 0.57
419.0	139.0	— 0.03
417.0	139.7	+ 0.67
462.5	138.7	— 0.33
475.7	139.5	+ 0.47
459.3	139.0	— 0.03
443.8	137.8	— 1.23
485.8	139.4	+ 0.37
514.2	139.1	+ 0.07

The mean value from the above 17 results amounts to 139.03. On the basis of the formula for the standard deviation:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

which holds for equal quantities of sample, s is calculated to be 0.44. In this way the repeatability amounts to $3 \cdot 0.44 = 1.3$. The actual value of the repeatability probably will be lower.

During the preparation of this paper, knowledge was obtained that a quantitative method of olefin determination by means of ozone has also been developed by Dr O. ROELEN (Ruhrchemie)*. This method is based on weighing the amount

---

* Paper read at the occasion of the "Tagung und Mitglieder versammlung der Deutschen Gesellschaft für Mineralöl-wissenschaft und Kohlechemie E.V." (Hamburg 28th Sept. 1950).

References p. 562.

of ozone absorbed by a given quantity of olefins, using the blue coloration caused by free ozone after the reaction with olefin is completed as the end point.

As very little details are available to us, we are unable to compare fully the merits of this author's method with our own.

EXPERIMENTAL

(with the collaboration of S. Belgraver)

As an example we give the determination of the O-B value for 3,3-dimethylbutene-1 (theoretical value 190). Weighed: 255.5 mg of substance.

Quantity of ozone/5 minutes, expressed in ml thio 0.0993 *N*, determined before and after the ozone addition 20.70 and 20.80 resp., mean value: 20.75 ml.

Decoloration of the Bordeaux Organol M dye starts at 14 min. 40 sec. The O-B value, calculated from this is 189.5.

Until 14.5 mins after the start no ozone was titrated in the exit gases. Hereafter the amounts of 0.015 *N* thio were respectively: 0.02, 0.72, 2.21, 3.17 and 5.13 ml. From the graph (Fig. 3) it is seen that the bending point of the curve must be taken at 15.25 min. Subtraction of the correction mentioned gives a reaction time of 14.75 mins, which corresponds to an O.B. value of 190.5.

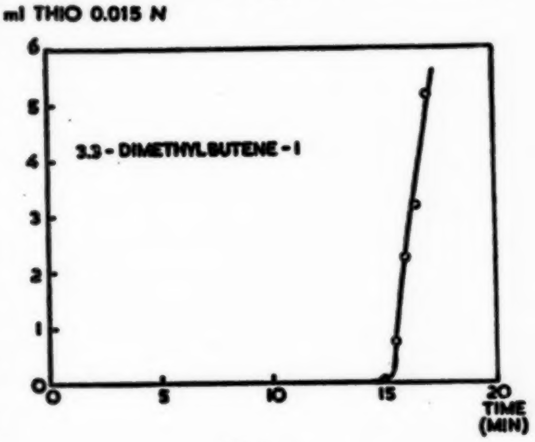


Fig. 3

SUMMARY

A new method is described for the determination of olefinic unsaturation, using a constant stream of ozone as the titrimetric agent. A dye is employed as the end-point indicator. The ozone is prepared by electrolysis of dilute sulphuric acid.

The method is shown to possess a number of advantages over the methods so far in use for determining unsaturation. It may be satisfactorily applied to a wide variety of substituted as well as unsubstituted unsaturates.

RÉSUMÉ

On décrit une nouvelle méthode pour déterminer la non-saturation oléfinique, basée sur l'emploi d'un courant constant d'ozone comme agent titrimétrique. On se sert d'un colorant pour indiquer le point final. L'ozone est préparé par électrolyse d'acide sulfurique dilué.

Il est démontré que comparée aux méthodes employées jusqu'ici pour la détermination de la non-saturation, la nouvelle méthode possède quelques avantages. Elle s'applique avec succès à une grande variété de produits non-saturés, substitués aussi bien que non-substitués.

References p. 562.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine neue Methode beschrieben zur Bestimmung des Gehalts an olefinischen Doppelbindungen, wobei ein konstanter Strom von Ozon als Titriermittel gebraucht wird, unter Verwendung eines Farbstoffes als Indikator des Endpunktes. Das Ozon wird dargestellt durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure.

Es wird gezeigt, dass die Methode mehrere Vorteile bietet über die bis jetzt für die Bestimmung der Nichtsättigung üblichen Methoden. Sie kann mit gutem Erfolg auf sehr verschiedenen substituierten und nicht-substituierten ungesättigten Verbindungen angewandt werden.

REFERENCES

[1] *e.g.*, H. D. Dubois and D. A. Skoog, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 624.
[2] *e.g.*, C. L. Ogg and F. J. Cooper, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1400.
[3] G. R. Bond, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 692.
[4] A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry.*
[5] L. M. Roitt and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, (1949) 3060.
[6] D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1692.
E. Eimers, *Ann.*, 567 (1950) 116.
[7] C. Harries, *Das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen* (1916).
[8] Bibliography: J. P. Wibaut and H. Boer, *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap.*, 53 (1950).
[9] J. P. Wibaut, F. L. J. Sixma, L. W. F. Kampschmidt, and H. Boer, *Rec. trav. chim.*, 69 (1950) 1355.
E. C. Kooyman and J. A. A. Ketelaar, *Rec. trav. chim.*, 65 (1946) 859.
[10] C. R. Noller, J. F. Carson, H. Martin, and K. S. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 24.
[11] H. Boer, *Rec. trav. chim.*, 67 (1948) 217.
[12] Mc Ilhiney, *J. Am. Chem. Soc.*, 16 (1894) 275.

Received February 5th, 1951

BEOBACHTUNGEN ZUR ABSORPTION VON AMMONIAK AUS EINEM GASSTROM

von

E. VAN DALEN

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

EINLEITUNG

Bei der Bestimmung von Nitratstickstoff mittels katalytischer Hydrierung[1] haben wir das von dem Wasserstoffstrome mitgeführte NH_3 unter gleichzeitiger Titration absorbiert in einer Vorlage, in der die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Bestimmung in einem pH-Bereich von 3 bis 4 gehalten wird, so wie es TER MEULEN[2] bei seinen Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen getan hat.

Im letzteren Falle aber war der Wasserstoffstrom ein sehr langsamer; bei unsern Nitratbestimmungen dagegen wurde ein schneller Strom verwendet. Anläszlich zweier Analysen, bei denen der Wasserstoffstrom bedeutend langsamer und das Resultat etwas höher war als bei den übrigen Bestimmungen, erhob sich die Frage ob das NH_3 quantitativ aus dem schnell strömenden Gase absorbiert wurde.

Mit Hinsicht auf die mögliche praktische Bedeutung der erwähnten Nitratbestimmung und auf die Bequemlichkeit dieser Arbeitsweise auch für Ammoniakbestimmungen haben wir die Absorption des Ammoniaks aus dem schnellen Gasstrome näher geprüft. Es wurde eine Reihe Ammoniakbestimmungen mit demselben Apparate[1] durchgeführt, das auch für die Nitratbestimmungen verwendet wurde.

EXPERIMENTELLES

Ausführung der Ammoniakbestimmungen

Von NH_4Cl, das den Anforderungen von MERCKS *Prüfung der Reagenzien auf Reinheit* genügte und das im Exsikkator neben wasserfreier Phosphorsäure und festem Kaliumhydroxyd nicht an Gewicht verlor, wurden Lösungen bekannter Konzentrationen hergestellt. Von diesen wurde jedesmal ein Volum von 5 ml in das Reaktionsgefäsz pipettiert; es wurde ein wenig Wasser zugegeben und nach Verschlieszung des Gefäszes mit dem Aufsatz die Lauge durch den zylindrischen Trichter eingelassen. Dann wurde mit einem Mikrobrenner erhitzt und das NH_3 in der schon beschriebenen Weise mit Wasserstoff ausgetrieben und bestimmt[1].

Zur Kontrolle der Absorption war die Vorlage (*A*) mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch den die Bürette gasdicht durchgeführt war; ein Abführungs-

Literatur S. 565.

rohr führte den Wasserstoffstrom durch ein zweites, kleines Reagensrohr *(B)*, das mit 2 ml Wasser und einem Tropfen Methylorange beschickt war und in dem das eventuell in der ersten Vorlage nicht absorbierte NH_3 absorbiert und mit 0.02 *N* HCl titriert wurde, in derselben Weise wie in der ersten Vorlage (Rücktitration mit 0.02 *N* Borax nach Zufügung von 1 Tropfen Bromkresolpurpur).

Bei den Mikrobestimmungen war die Vorlage *A* kleiner als angegeben[1] wurde; der Durchmesser was 2.5 cm, die Höhe 9 cm; das Rohr wurde zu Anfang der Analyse mit 5 bis 6 ml Wasser beschickt.

Zu den Bestimmungen Nr. 9-18 ist zu bemerken, dasz unsere Mikrobürette sich nicht zur gasdichten Durchführung durch den Stopfen eignete; darum wurde in den Versuchen 9-12 eine Makrobürette verwendet; diese wurde nicht abgelesen, sondern es wurde nur im Kontrollrohr *B* beobachtet ob dort NH_3 aufgenommen wurde. In den Versuchen 13-18 wurde einfach mit der Mikrobürette titriert, ohne Verwendung von *B*.

In den Versuchen 17 und 18 wurde ein Luftstrom anstatt eines Wasserstoffstromes verwendet.

Titrierfehler

Der Titrierfehler wurde empirisch bestimmt mittels Titration von Lösungen von reinem NH_4Cl in ausgekochtem Wasser. Die Konzentrationen und Volumina waren dieselben wie in der Vorlage *A* nach den Titrationen, und zwar: *(a)* 4 mg NH_4Cl in 18 ml Wasser, *(b)* 25 mg in 35 ml und *(c)* 100 mg in 35 ml.

In Lösung *a* zeigte der Mischindikator eben seine Umschlagsfarbe; Lösung *b* verbrauchte bis zum Umschlag 2 Tropfen (von 0.038 ml) und Lösung *c* 4 Tropfen einer 0.0044 *N* Boraxlösung. Also war sowohl bei den Mikro- (Fehler 0) wie bei den Halbmikro-(Fehler 0.018 mg NH_4Cl) und den Makrobestimmungen (Fehler 0.035 mg NH_4Cl) der Titrierfehler vollkommen zu vernachlässigen.

DISKUSSION DER RESULTATE

Nur bei drei Makro- und bei einer der vier Halbmikrobstimmungen gelangte eine eben meszbare Menge NH_3 ins Kontrollrohr *B*. Dieser Verlust während der Absorption in der Vorlage *A* ist aber bei allen Bestimmungen unbedeutend.

Bei Ammoniak- oder Nitratbestimmungen kann also ein schneller Gasstrom zum Austreiben des Ammoniaks verwendet werden. Bei angepaszter mäsziger Erhitzung des Reaktionsrohres erübrigt sich der Gebrauch eines Wasserkühlers. Nicht allein sind dadurch die Analysen einfacher und schneller durchzuführen, sondern es ergibt sich auch die Möglichkeit, das ausgetriebene NH_3 gleichzeitig zu titrieren; dabei ist das Ende des Austreibens an der konstanten Farbe des Indikators (M.O.) zu erkennen.

Nebenbei zeigt sich, dasz die Mikrobestimmungen, obwohl ziemlich genau, um einige Zehntelprozent zu hoch ausfallen, wohl infolge mitgeführter feiner Laugenspritzer. Eine viel geringere Laugenkonzentration im Reaktionsgefäsz würde diesen kleinen Fehler wahrscheinlich beseitigen.

Frl. H. J. VAN ROOY war mir in der Ausführung der Analysen behilflich.

Literatur S. 565.

ERGEBNISSE

TABELLE I

VERLUST VON NH_3 BEI ABSORPTION AUS EINEM SCHNELLEN GASSTROME IN EINER LÖSUNG VON pH 3-4

Nr	Lauge Milliäq.	Volum ml	Zeit Min.	NH_4Cl mg	Gefunden mg	Fehler %	Verlust NH_3 Vorlage in mg NH_4Cl
1	160	15	15	108.65	108.6	−0.05	0.04
2			15		108.8	+0.15	0.04
3			21		108.8	+0.15	0.04
4			22		108.8	+0.15	0
5			15	25.75	25.72	−0.1	0.04
6			15		25.77	+0.1	0
7			23		25.71	−0.2	0
8			24		25.73	−0.1	0
9	40	10	15	4.083	—	—	0
10			15		—	—	0
11			18		—	—	0
12			18		—	—	0
13		15	15	3.708	3.737	+0.75	—
14			15		3.736	+0.75	—
15			15		3.715	+0.2	—
16			15		3.715	+0.2	—
17			15		3.720	+0.3	—
18			15		3.719	+0.3	—

Die dritte Spalte gibt das Anfangsvolum im Reaktionsrohr. In der sechsten Spalte ist die gefundene Ammoniakmenge ohne Addition des Verlustes aufgeführt worden.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der schnellen Überführung von NH_3 aus einem Reaktionsgefäsz in eine Vorlage, wo es in einer Flüssigkeit von pH 3-4 absorbiert und gleichzeitig titriert wird, treten praktisch keine Verluste auf.

SUMMARY

NH_3 may be transported by a rapid current of gas from a reaction vessel into a receiving solution where it is absorbed and simultaneously titrated in a solution at pH 3-4, without the occurrence of any significant loss.

RÉSUMÉ

NH_3 formé est entraîné rapidement par un courant de gaz, jusqu'au récipient où il est absorbé; il est simultanément titré dans une solution de pH 3-4; l'absorption de NH_3 est pratiquement complète.

LITERATUR

[1] E. VAN DALEN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 463.
[2] H. TER MEULEN, *Rec. Trav. chim.*, 43 (1924) 643; 44 (1925) 271.

Eingegangen den 18. Dezember 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LIV. DOSAGE DU SÉLÉNIUM*

par

CLÉMENT DUVAL ET MME URSULA MARLY DOAN

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le sélénium possède peu de méthodes de dosage. Habituellement, on le réduit de ses composés par l'hydrazine, le gaz sulfureux, un sulfite ou le chlorure d'étain (II) (la meilleure méthode). Quand l'élément se trouve sous la valence 4, on peut aussi, après oxydation brutale par l'eau oxygénée, le précipiter en séléniate de plomb. Sur trois études critiques, voir **MOSER ET MIKSCH**[9], **FROMMES**[10], **MEYER**[2]. Nous n'avons pas repris les essais des premiers avec le permanganate, le bromate, l'iodate, le chlorure de titane, qui ne leur ont pas donné de résultats satisfaisants.

Précipitation par l'hydrazine. La méthode suivie est celle de **HOVORKA**[1], de **MEYER**[2] et le sélénium précipité sous la forme violette est légèrement oxydable à l'air, au cours du chauffage. La courbe 1 accuse un gain maximum de 2 mg (sur 36 mg) à 350°, température du début de la sublimation. A 540°, le creuset est complètement vidé.

Précipitation par la solution acétonique d'anhydride sulfureux. En suivant le mode opératoire de **HOVORKA**[3], le sélénium rouge précipite; pour pouvoir le filtrer, il faut le chauffer jusqu'à ce qu'il devienne violet. La courbe 2 de pyrolyse est encore légèrement ascendante avec palier entre 152° et 217°; on revient au poids initial à 330° qui marque le commencement du départ du sélénium.

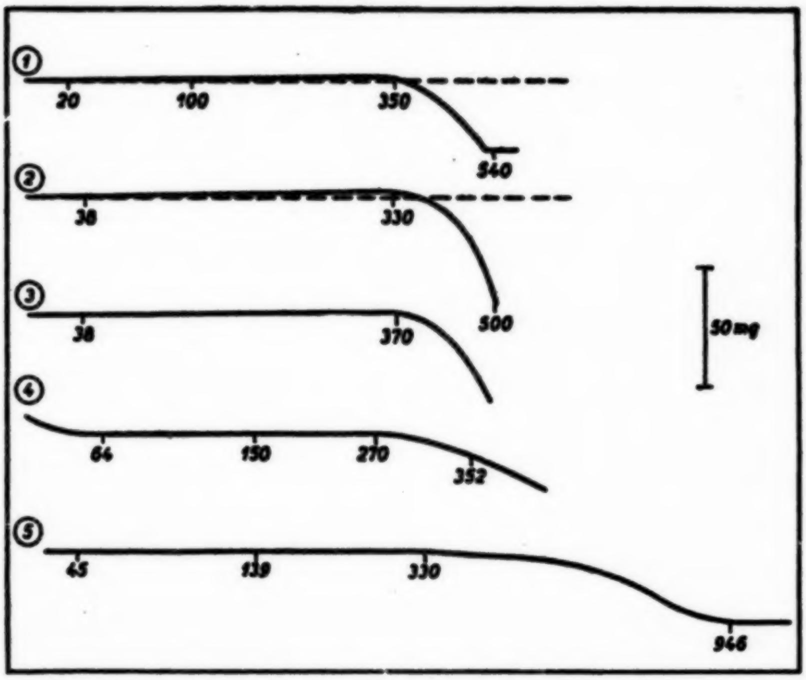
Précipitation par le sulfite d'ammonium. Cette fois, en prenant la méthode de **TREADWELL**[4], la courbe inscrite n'est plus ascendante et la sublimation ne commence qu'à 370°.

Précipitation par le chlorure stanneux. Cette méthode, déjà étudiée à l'article Etain[5] sert, indifféremment à doser le sélénium ou l'étain, d'après **TABOURY ET GRAY**[6]. Le sélénium déposé n'est pas oxydable, comme on le voit sur la courbe, 4, mais, il est beaucoup plus sublimable que les variétés précédentes; le départ du corps simple commence dès 272°.

---

* Pour LIII (Cyanogène), voir C. **DUVAL**, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 506.

Bibliographie p. 568.



Courbes de pyrolyse des dérivés du sélénium:
Fig. 1. Précipitation par l'hydrazine; Fig. 2. id. par la solution acétonique de SO_2; Fig. 3. id. par le sulfite d'ammonium; Fig. 4. id. par le chlorure stanneux; Fig. 5. id. par l'azotate de plomb

Précipitation par l'azotate de plomb. Le sélénium est d'abord amené à l'hexavalence à l'aide de l'eau oxygénée à 100 volumes, puis, le séléniate formé donne son sel de plomb, d'après RIPAN-TILICI[7], SPACU[8]. Le séchage de ce sel dans le dessicateur ne s'impose pas, car il présente un palier bien horizontal jusqu'à 330°; la dissociation est ensuite extrêmement lente et ne s'achève que vers 950° avec la formation de l'oxyde PbO.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les courbes de thermolyse du sélénium précipité par différents réducteurs et celle du séléniate de plomb. Ils recommandent et se servent pour les dosages automatiques des méthodes au chlorure stanneux et à l'azotate de plomb.

SUMMARY

The authors have studied the thermolysis curves of lead selenate and of selenium precipitated by various reducing agents. They recommend for the automatic determination the methods which make use of stannous chloride and lead nitrate.

Bibliographie p. 568.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Thermolysekurven des, mit verschiedenen Reduktionsmitteln gefällten Selens und des Bleiseleniats studiert. Sie empfehlen für die automatischen Bestimmungen die Anwendung der Stannochlorid- und der Bleinitratmethode.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V. Hovorka, *Collection Czechosl. Chim. Communs*, 4 (1932) 300.
[2] J. Meyer, *Z. anal. Chem.*, 53 (1914) 145.
[3] V. Hovorka, *Collection Czechosl. Chim. Communs*, 7 (1935) 125.
[4] F. P. Treadwell, *Manuel de Chimie analytique*, 3e Edition française, 1920. Paris, Dunod. Tome 2, p. 256.
[5] T. Dupuis, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 201.
[6] M. F. Taboury, E. Gray, *Compt. rend.*, 213 (1941) 481.
[7] R. Ripan-Tilici, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 343.
[8] P. Spacu, *Bull. soc. chim. France*, 3 (1936) 159.
[9] L. Moser, R. Miksch, *Monatsh.*, 44 (1923) 349.
[10] M. Frommes, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 447.

Reçu le 9 novembre 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
LV. DOSAGE DU TELLURE*

par

MME URSULA MARLY DOAN ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le tellure se pèse à l'état élémentaire, à l'état de dioxyde et d'orthotellurate de chrome(III) hexammine, (tellurate lutéochromique). A ces procédés, nous avons adjoint la précipitation et la pesée en tellurate de plomb. Sur deux études critiques, voir FROMMES[1], MOSER ET MIKSCH[2], MEYER[13].

A. Pesée en tellure élémentaire

a) *Précipitation par l'hydrazine.* Nous avons opéré comme MEYER[13], GUTBIER ET HUBER[3], DREW ET PORTER[12] qui recommandent le séchage à 100-103° ou 110°. Comme la droite tracée (Fig. 1) s'élève sans cesse, nous ne conseillons pas de dépasser 40° pour le séchage, le tellure ainsi précipité étant particulièrement oxydable. Par refroidissement, ce tellure divisé conserve l'oxygène qu'il a fixé par échauffement.

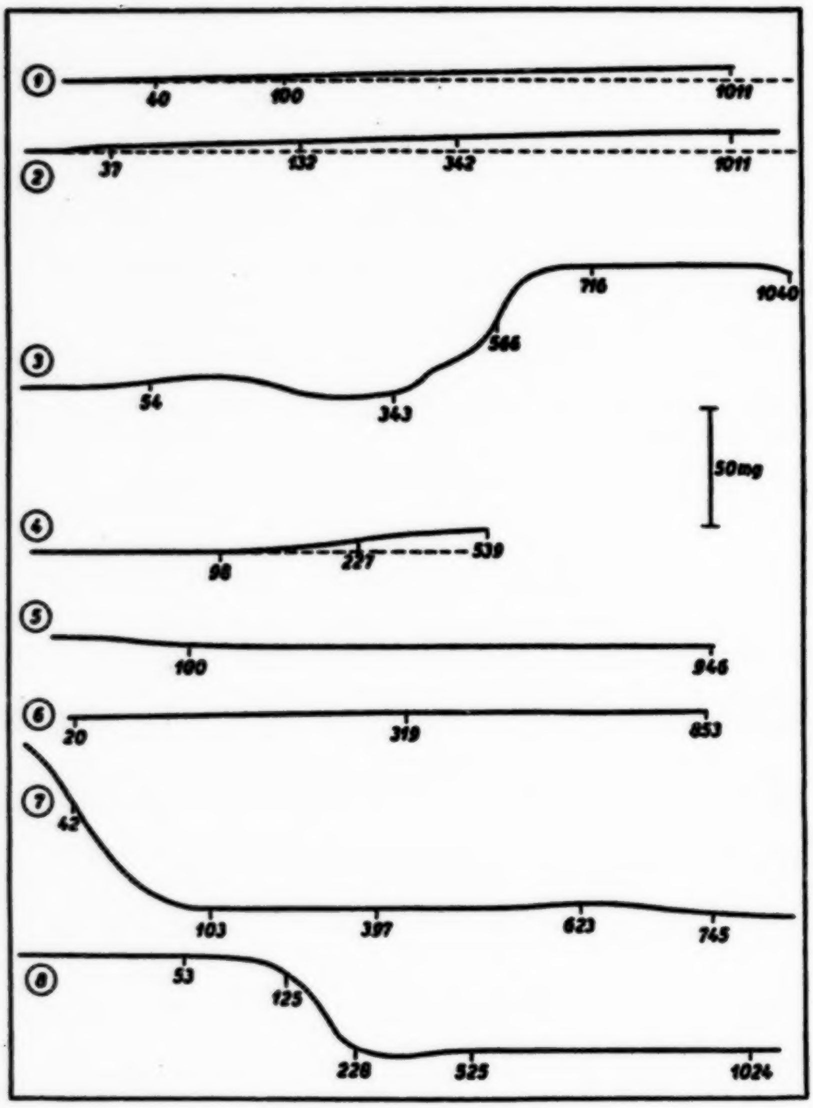
b. *Précipitation par l'hypophosphite.* Le procédé de CLAUDER[5] qui recommande 132° pour le séchage avant pesée, donne aussi des résultats trop forts. Voici les gains de poids relevés sur la courbe 2 et correspondant à 159.5 mg de tellure initial précipité:

77	139	229	342	440	608	872	1011°
1.2	2.0	2.9	3.1	3.6	3.8	4.0	4.4 mg.

c. *Précipitation par l'iodure de potassium et le gaz sulfureux.* Nous avons suivi le mode de RIPAN ET MACAROVICI[4] qui proposent pour ce dosage une correction de 8.5 %. Le tellure précipité est loin d'être pur. La courbe 3 accuse un poids constant jusque vers 100°, une descente jusqu'à 350°, puis, une réoxydation assez rapide de 350° à 716°. De toute évidence, le corps chauffé est un mélange et le résidu d'anhydride tellureux à 1000° contient de l'iode fortement occlus. Comme nous ne connaissons pas la formule exacte du corps pesé et que la courbe de thermolyse n'est point bonne, nous préférons abandonner la méthode.

---

* Pour LIV (Sélénium), voir C. DUVAL ET U. M. DOAN, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 566.



Courbes de thermolyse des dérivés du tellure: Fig. 1. Tellure par l'hydrazine; Fig. 2. par l'hypophosphite; Fig. 3. par l'iodure de potassium et le gaz sulfureux; Fig. 4. par le sulfate de vanadyle; Fig. 5. Anhydride tellureux par la pyridine; Fig. 6. par l'hexaméthylène tétramine; Fig. 7. Tellurate de plomb; Fig. 8. Tellurate de chrome(III) hexammine

Bibliographie p. 572.

d. *Précipitation par le sulfate de vanadyle.* **Bilek**[6] trouve des résultats bas en séchant à 95° le précipité de tellure obtenu à l'aide de ce réactif. La courbe tracée (Fig. 4) accuse un poids constant jusqu'à 90°; l'ascension est lente ensuite. Le gain d'oxygène à 539° atteint 4.2 mg sur 15 mg.

B. Pesée en bioxyde de tellure (anhydride tellureux)

a) *Précipitation par la pyridine.* Pour **Jilek et Kota**[7], d'une part, **Macarovici**[8], d'autre part, il faut sécher le précipité à 105°-130°. L'enregistrement fournit une ligne droite au-delà de 100° (Fig. 5).

b) *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine.* **Hecht et John**[9], **Clauder**[5] proposent de sécher le précipité obtenu à 132°. Il se filtre très bien et la droite obtenue (Fig. 6) monte très légèrement de 20° à 853°, mais, on peut obtenir la précision de 1/150 dans ce dosage.

C. Pesée en tellurate de plomb

La courbe (Fig. 7) a été enregistrée à la demande de M. E. **Kahane**, directeur du laboratoire de micro-analyse du C.N.R.S. Le précipité formé entre le tellurate de sodium et l'azotate de plomb détermine un palier horizontal entre 103° et 397°; après légère montée, puis, descente à partir de 745°, la perte atteint alors, à 1000°, 4.2 mg sur 99.7 mg.

D. Pesée en tellurate lutéochromique ou de chrome (III) hexammine

Le précipité jaune pâle, préparé suivant **Bersin**[10] avec un réactif obtenu lui-même d'après la méthode de **Jörgensen**[11], donne naissance à la courbe de la Fig. 8. Le palier horizontal ne se présente que jusqu'à 53°où l'ammoniac commence à se dégager. La descente est alors rapide jusqu'à 311°. Le palier final n'est pas rigoureusement horizontal; il correspond sensiblement au mélange $Cr_2O_3 + TeO_2$. Nous proposons de rejeter la méthode.

CONCLUSION

Le tellure n'a pas de bonne méthode de dosage gravimétrique. Beaucoup plus oxydable que le sélénium, il doit être pesé à basse température lorsqu'on l'obtient à l'état réduit. Le meilleur des 4 procédés est alors celui qui utilise le sulfate de vanadyle. En vue d'un dosage automatique, il faudra s'adresser à la pesée en anhydride tellureux (en choisissant de préférence la méthode à l'hexaméthylène tétramine) ou en tellurate de plomb qui n'a pas encore été développée Cependant, une bonne méthode de dosage reste encore à découvrir.

Bibliographie p. 572.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les précipités servant à doser pondéralement le tellure et les ont critiqués.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the authors have critically studied the precipitates used for the gravimetric determination of tellurium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD die Niederschläge, die zur gravimetrischen Tellurbestimmung dienen, untersucht und kritisch beurteilt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. FROMMES, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 447.
[2] L. MOSER ET R. MIKSCH, *Monatsh.*, 44 (1923) 349.
[3] A. GUTBIER ET J. HUBER, *Z. anal. Chem.*, 53 (1914) 430.
[4] R. RIPAN ET C. G. MACAROVICI, *Bull. sect. sci. acad. roumaine*, 26 (1944) 283; *C. A.*, 41 (1947) 6493.
[5] O. E. CLAUDER, *Z. anal. Chem.*, 89 (1932) 270.
[6] P. BILEK, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 10 (1938) 430.
[7] A. JILEK ET J. KOTA, *ibid.*, 6 (1934) 398.
[8] C. G. MACAROVICI, *Bull. sect. sci. acad. roumaine*, 26 (1944) 301; *C. A.*, 41 (1947) 6494.
[9] F. HECHT ET L. JOHN, *Z. anorg. Chem.*, 251 (1943) 14.
[10] T. BERSIN, *Z. anal. Chem.*, 91 (1932) 170.
[11] S. M. JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 30 (1884) 1.
[12] H. D. K. DREW ET C. R. PORTER, *J. Chem. Soc.*, (1929) 2091.
[13] J. MEYER, *Z. anal. Chem.*, 53 (1914) 145.

Reçu le 29 novembre 1950

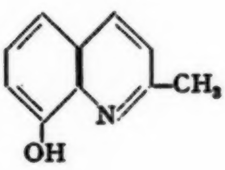
ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE QUELQUES MÉTHYL-2-OXINATES MÉTALLIQUES

par

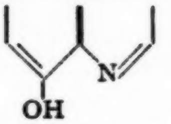
MARCEL BORREL ET RENÉ PÂRIS

Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences et Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Libres, Lyon (France)

L'intérêt analytique de la méthyl-2-hydroxy-8 quinoléine ou α-méthyloxine (en abrégé)



a été signalé pour la première fois par MERRIT ET WALKER[7] qui utilisèrent ce réactif pour séparer l'aluminium de métaux tels que le zinc, le cuivre et le magnésium en se basant sur le fait que l' α-méthyloxine ne donne pas de composé insoluble avec les ions Al^{+3}.

Dans le dessein de trouver des réactifs spécifiques pour la caractérisation ou le dosage des cations, il avait été étudié auparavant, un certain nombre de dérivés substitués de l'hydroxy-8-quinoléine (oxine) parmi lesquels nous signalerons la dibromo-5-7 oxine[1,2], et les dérivés arylazo de l'oxine[5,4]. Cependant, pour ces derniers réactifs en particulier, il n'est pas certain que ce soit l'enchaînement  qui intervienne dans la formation des composés organo-métalliques peu solubles.

Ayant entrepris nous-mêmes une étude systématique de l'oxine et de ses dérivés substitués en α par rapport à l'azote, nous avons déjà eu l'occasion de préciser dans un article précédent[3] la composition d'une série d'oxinates métalliques, leurs degrés d'hydratation ainsi que leurs domaines de stabilité en fonction de la température. Outre l'intérêt que présentait cette étude au point de vue de la Chimie analytique, nous avions déjà laissé entrevoir la signification du nombre

Bibliographie p. 583.

de molécules d'eau fixées sur l'atome métallique des complexes obtenus. Dans le présent article, nous indiquerons les principaux résultats que nous a fournis l'analyse thermogravimétrique dans le cas des méthyloxinates.

I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. *Obtention des méthyloxinates*

Nous avons utilisé une α-méthyloxine préparée par M. M. **Ratelade et Pellet** suivant une synthèse de **Skraup**. Le produit purifié d'abord par une double recristallisation dans l'éthanol, fut ensuite entraîné à la vapeur d'eau au point isoélectrique de la méthyloxine (pH = 8.5). Le point de fusion du composé purifié était 69° C.

Comme nous l'avions fait pour l'oxine, nous avons préparé des solutions de méthyloxine 0.1 *M* dans HCl 0.2 *N*, que nous avons utilisées pour précipiter les méthyloxinates métalliques suivant une technique identique à celle que nous avions décrite[3] dans le cas des oxinates. Les solutions de cations soumises à la précipitation étaient respectivement *M*/20 pour les cations bivalents et *M*/30 pour les cations trivalents.

Pour obtenir un méthyloxinate, on prélève une quantité de solution cationique susceptible de fournir 1 à 1.5 g de précipité; on lui ajoute la solution chlorhydrique de méthyloxine (excès de 10 %), neutralise les ions H+ introduits par le réactif et tamponne au pH convenable de précipitation pour le cation considéré *. On porte une à deux minutes à l'ébullition, maintient une demi-heure au moins au bain-marie à 80°. Le précipité, dans ces conditions, décante rapidement et la filtration sur creuset Pyrex No. 4 est aisée. On effectue plusieurs lavages sur le creuset filtrant et sèche le précipité par aspiration à la trompe, à la température ordinaire, pendant 24 heures.

2. *Analyse thermogravimétrique*

Celle-ci a été conduite exactement comme dans le cas des oxinates, c'est-à-dire au moyen de la thermobalance **Chevenard**. Le poids initial de méthyloxinate était tel que la perte de poids correspondant à la décomposition totale soit au maximum de 0.300 g, correspondant à une déviation du spot de 180 mm environ sur le papier photographique.

II. RÉSULTATS

1. *Méthyloxinate de magnésium*

Le méthyloxinate de magnésium est un composé jaune clair ressemblant beaucoup à l'oxinate correspondant. Il est précipité à un pH légèrement supérieur à 9. Très facile à sécher à l'air, sa courbe d'analyse thermogravimétrique révèle (Fig. 1, Tableau I):

a) un palier horizontal correspondant sensiblement au monohydrate;

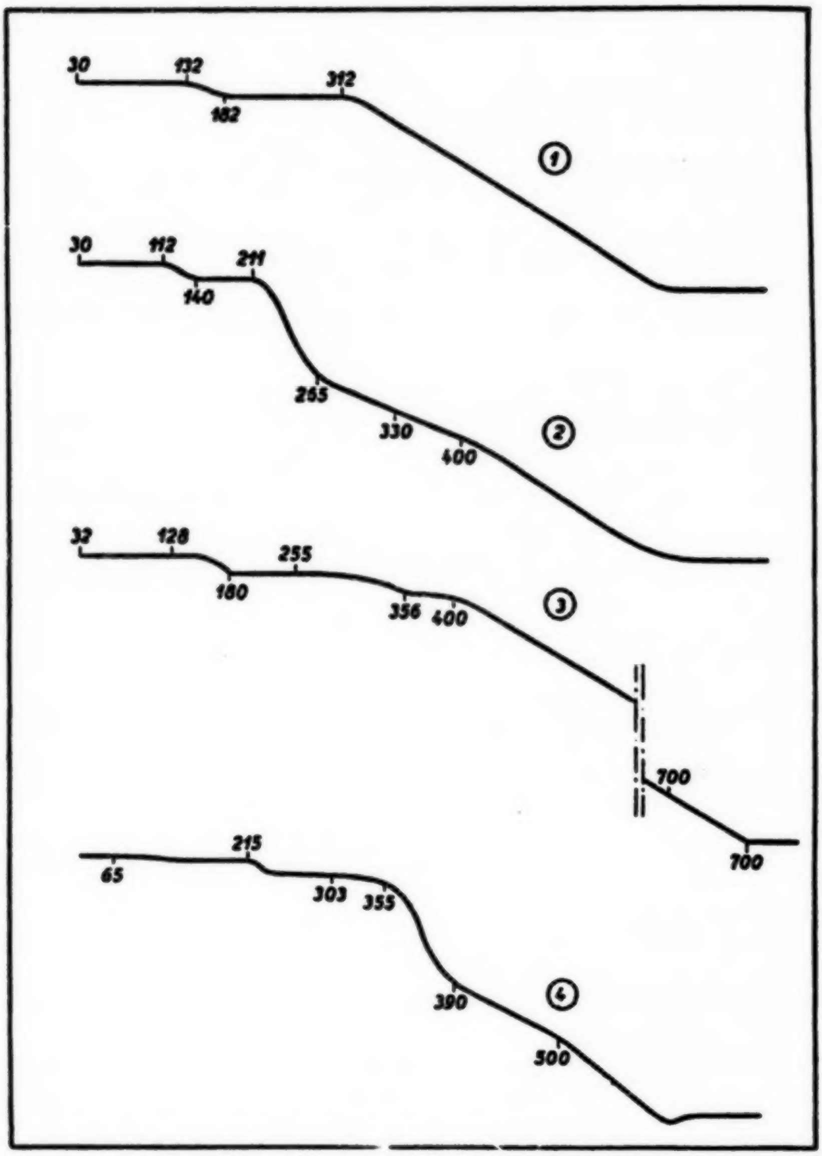
b) à partir de 130°, la molécule d'eau s'élimine et vers 180° commence le palier du composé anhydre;

c) à partir de 310° le méthyloxinate anhydre se décompose et conduit finalement au résidu de MgO.

---

* Nous aurons l'occasion de préciser dans un article ultérieur les pH de précipitation et les produits de solubilité des oxinates et des méthyloxinates.

Bibliographie p. 583.



Courbes de pyrolyse des méthyloxinates:
Fig. 1. Magnésium; Fig. 2. Cuivre; Fig. 3. Zinc; Fig. 4. Nickel

TABLEAU I*

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE MAGNÉSIUM

Composé	% Mg théorique	% Mg trouvé	Température °C
$Mg(C_9H_5CH_3NO)_2.H_2O$	6.78	7.13	134
	6.78	6.42	132
$Mg(C_9H_5CH_3NO)_2$	7.14	7.26	312
	7.14	7.02	310

* Dans les tableaux I à VII nous désignons par °/₀ métal trouvé celui que l'on calcule d'après les ordonnées des paliers d'une ou plusieurs courbes de pyrolyse; la température indiquée en regard correspond au point pour lequel le calcul a été fait.

2. *Méthyloxinate de cuivre*

Le méthyloxinate de cuivre fraîchement préparé est rouge brun; après déshydratation sa couleur vire au vert jaunâtre. L'analyse thermogravimétrique (Fig. 2, Tableau II), de ce précipité conduit aux résultats suivants:

a) le premier palier horizontal s'étendant jusque vers 110° correspondant au monohydrate auquel on aboutit par séchage à température ambiante;

b) la molécule d'eau s'élimine entre 110 et 140°, dans nos conditions de chauffage, et le palier horizontal du composé apparaît entre 140 et 210°;

c) au delà de 210°, le méthyloxinate se décompose rapidement d'abord puis nettement moins vite entre 265 et 400°; au delà de 400° la décomposition s'accélère à nouveau et conduit à l'oxyde CuO. L'inflexion que présente la courbe 2 entre 265 et 400° rappelle le phénomène observé dans le cas de l'oxinate de cuivre, et, comme le rapport Cu/méthyloxine est voisin de 1 pour le point de la courbe correspondant à la température de 330°, il n'est pas impossible que le composé transitoire, peu stable, CuO, $Cu(C_9H_5CH_3NO)_2$ soit responsable de l'inflexion observée.

TABLEAU II

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE CUIVRE

Composé	% Cu théorique	% Cu trouvé	Température °C
$Cu(C_9H_5CH_3NO)_2.H_2O$	15.98	16.00	112
	15.98	16.15	110
	15.98	15.90	110
$Cu(C_9H_5CH_3NO)_2$	16.75	16.81	211
	16.75	16.92	210
	16.75	16.83	210

Bibliographie p. 583.

3. *Méthyloxinate de zinc*

Préparé dans les conditions décrites, le méthyloxinate de zinc est un composé cristallin jaune grisâtre, se séchant rapidement dans un courant d'air.

L'analyse thermogravimétrique (Fig. 3, Tableau III) prouve encore que le produit initial est un monohydrate, stable jusque vers 130° et qui perd ensuite sa molécule d'eau pour donner un composé anhydre dont le palier assez court apparaît entre 180 et 255°. Il subit ensuite une décomposition d'abord très lente jusque vers 400° et le ralentissement observé entre 350 et 400° paraît difficile à interpréter. Au delà, la décomposition devient régulière jusqu'à l'obtention du résidu ZnO.

TABLEAU III

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE ZINC

Composé	% Zn théorique	% Zn trouvé	Température °C
$Zn(C_9H_5CH_3NO)_2.H_2O$	16.35 16.35	16.25 16.22	128 130
$Zn(C_9H_5CH_3NO)_2$	17.14 17.14	16.95 16.88	255 256

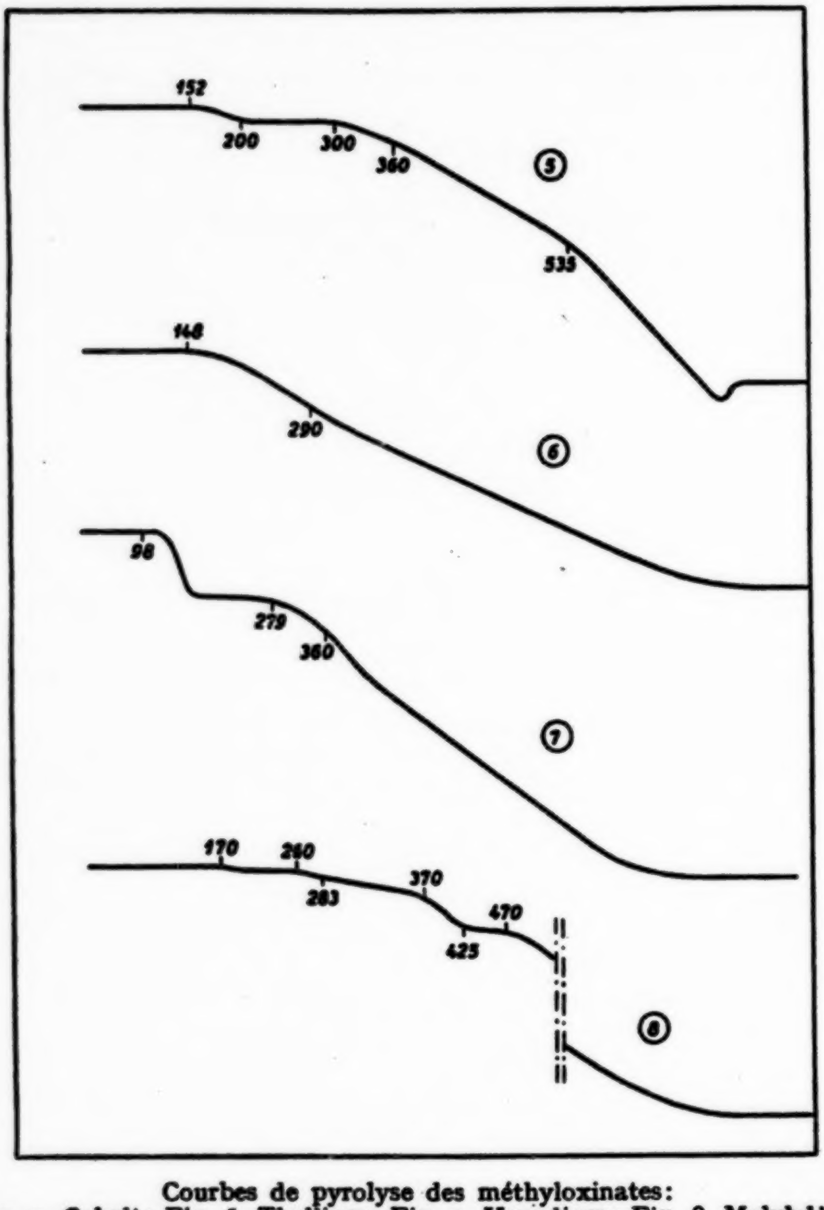
4. *Méthyloxinates de nickel et de cobalt*

La courbe d'analyse thermogravimétrique du méthyloxinate de nickel (Fig. 4, Tableau IV) manifeste initialement un court palier que l'on n'observait pas sur les courbes précédentes et que le calcul permet d'attribuer à un composé correspondant sensiblement à $Ni(C_9H_5CH_3NO)_2.1{\cdot}5H_2O$. Vers 65°, une demi-molécule d'eau s'élimine et nous retrouvons un monohydrate stable jusque vers 215°. Celui-ci se déshydrate à son tour entre 215 et 245° pour conduire au méthyloxinate anhydre dont la composition commence vers 300° d'abord lentement, puis de plus en plus rapidement. Vers 390° la pyrolyse se ralentit et reprend son cours normal vers 500°. A 600° le résidu de décomposition qui doit être un mélange de métal et d'oxyde, se réoxyde dès que les produits réducteurs provenant de la décomposition de la matière organique ont disparu et on aboutit finalement à l'oxyde NiO.

Le ralentissement observé sur la courbe entre 390 et 500° pourrait s'interpréter comme dans le cas du cuivre, par l'existence d'un composé transitoire peu stable puisque, à 450° le point de la courbe correspond au rapport Ni/méthyloxine = 1.

Bibliographie p. 583.

Le méthyloxinate de cobalt (Fig. 5, Tableau IV) se distingue du précédent par le fait que le produit séché à l'air est un monohydrate, stable jusque vers 150°. Après avoir perdu une molécule d'eau, le composé anhydre présente un palier de stabilité entre 200 et 280° puis se décompose jusqu'au stade métal finement divisé (670°) qui se réoxyde ensuite en un mélange d'oxydes (Co_3O_4 et CoO).



Courbes de pyrolyse des méthyloxinates:
Fig. 5. Cobalt; Fig. 6. Thallium; Fig. 7. Vanadium; Fig. 8. Molybdène

TABLEAU IV

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES MÉTHYLOXINATES DES NICKEL ET DE COBALT

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$Ni(C_9H_5CH_3NO)_2.H_2O$	14.93	14.82	65-215°
$Ni(C_9H_5CH_3NO)_2$	15.65	15.56	303°
$Co(C_9H_5CH_3NO)_2.H_2O$	14.98	15.05	152°
$Co(C_9H_5CH_3NO)_2$	15.70	15.80	300°

5. *Méthyloxinate de thallium*

La méthyloxine, comme l'oxine, forme avec les ions Tl^{+3} un composé jaunâtre dont la courbe thermogravimétrique (Fig. 6, Tableau V) conduit aux conclusions suivantes:

a) une très légère perte de poids initiale indique que le composé n'était pas absolument sec par simple séchage à l'air;

b) à 80° le produit correspond au méthyloxinate anhydre, stable jusque vers 145°;

c) à plus haute température le méthyloxinate se décompose régulièrement et laisse comme résidu le thallium métallique dont la volatilisation est déjà appréciable à 700°.

TABLEAU V

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE THALLIUM

Composé	% Tl théorique	% Tl trouvé	Température °C
$Tl(C_9H_5CH_3NO)_3$	30.11	30.9	148
	30.11	30.6	150

6. *Méthyloxinate de vanadium*

De même que l'oxine, la méthyloxine forme avec les ions vanadiques un composé très peu soluble, jaunâtre et gélatineux, qui se rassemble facilement après un chauffage d'une demi-heure à 80-90° au bain-marie.

L'analyse thermogravimétrique du précipité séché à température ambiante conduit aux résultats suivants (Fig. 7, Tableau VI):

a) un premier palier horizontal indique que le composé sec initial est stable jusque vers 100°;

b) entre 100 et 160° une déshydratation rapide conduit au méthyloxinate anhydre $VO(OH)(C_9H_5CH_3NO)_2$ et la perte de poids entre 100 et 160° équivaut à 4 moles d'H_2O de sorte que le composé initial serait un tétrahydrate;

Bibliographie p. 583.

c) le méthyloxinate anhydre se décompose dès 280° et conduit finalement à l'anhydride V_2O_5.

TABLEAU VI

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE VANADIUM

Composé	% V théorique	% V trouvé	Température °C
$VO(OH)(C_9H_5CH_3NO)_2.4H_2O$	10.79	10.90	98°
	10.79	10.70	100°
	10.79	10.76	100°
	10.79	10.87	100°
$VO(OH)(C_9H_5CH_3NO)_2$	12.71	12.70	279°
	12.71	12.61	280°
	12.71	12.93	280°
	12.71	12.88	280°

L'analyse du composé initial après un court séchage à 60° concorde bien avec la formule $VO(OH)(C_9H_5CH_3NO)_2.4HO_2$. Quant au palier correspondant au produit anhydre, il n'est pas rigoureusement horizontal; ce composé n'est pas très stable et la très légère perte de poids qui se manifeste entre 160 et 280° doit être attribuée vraisemblablement à la perte d'une molécule d'eau suivant la réaction:

$$2\ VO(OH)(C_9H_5CH_3NO)_2 \rightarrow V_2O_3(C_9H_5CH_3NO)_4 + H_2O.$$

On constate en effet qu'en maintenant le méthyloxinate anhydre à 250°, sa teneur en vanadium augmente et tend vers 13.04 % V, teneur correspondant à $V_2O_3(C_9H_5CH_3NO)_4$. Pourtant il n'apparaît pas de palier pour ce composé sur la courbe 7, alors que nous l'avions nettement mis en évidence dans le cas de l'oxinate. Dans l'éventualité d'un emploi de ce méthyloxinate en analyse gravimétrique, il apparaît donc que c'est le tétrahydrate séché à 60-70° qui offrirait le plus de garantie.

7. *Méthyloxinate de molybdène*

Le précipité obtenu dans les conditions habituelles, en faisant agir la méthyloxine sur les ions molybdiques, est très peu soluble et décante très bien. La Fig. 8 que donne le précipité séché à l'air manifeste les particularités suivantes:

a) un palier initial horizontal jusqu'170°;

b) une légère perte de poids conduisant à un nouveau palier jusqu'à 260°;

c) une décomposition d'abord lente jusque vers 370°, s'accélérant jusqu'à 425° et de nouveau un palier presque horizontal entre 430 et 470°;

d) une dernière phase de décomposition conduisant à l'anhydride molybdique MoO_3 légèrement volatil à 700°.

D'après la perte de poids calculée entre les deux paliers extrêmes de la Fig. 8, on constate que la teneur en Mo du composé initial (précipité séché à l'air) est égale à 23.45 % alors que la formule $MoO_2(C_9H_5CH_3NO)_2$ correspondrait à 21.6 % Mo.

D'autre part, il n'est plus possible d'attribuer au départ d'une demi-molécule d'eau, comme dans le cas de l'oxinate de molybdène, la très faible perte de poids qui se manifeste pour le méthyloxinate entre 170 et 250°. Pour tenter d'apporter quelques précisions dans les phénomènes observés au cours de la pyrolyse, nous avons dosé, dans le composé initial, d'une part le molybdène, et, d'autre part, la méthyloxine *. Nous avons ainsi constaté que le rapport Mo/méthyloxine dans le produit initial était voisin de 8/14. Si nous admettons alors, pour ce composé initial, la formule

$$7\ [MoO_2(C_9H_5CH_3NO)_2].MoO_3.H_2O,$$

nous constatons que la perte de poids observée entre 170 et 250° correspond à la perte d'une molécule d'eau conduisant au méthyloxinate anhydre

$$7\ [MoO_2(C_9H_5CH_3NO)_2].MoO_3$$

stable jusque vers 260°.

Ce méthyloxinate complexe n'est certainement pas un mélange de méthyloxinate normal de molybdène et d'acide molybdique, car nous avons vérifié qu'il était entièrement soluble dans le chloroforme.

Nous avons réuni, dans le Tableau VII, les résultats obtenus dans deux courbes d'analyse thermogravimétrique; on voit que, dans les limites de précision des indications de la thermobalance, les hypothèses que nous avons faites pour interpréter les deux premiers paliers sont plausibles. Par contre, nous n'avons pû, jusqu'à présent, interpréter l'existence du palier très net observé entre 430 et 470°.

III. CONCLUSIONS

Bien que cette étude n'envisage qu'une partie des cations métalliques que nous avions antérieurement précipités à l'état d'oxinates[3], nous pouvons déjà dégager un certain nombre d'indications sur l'influence de la substitution d'un groupement CH_3 en position α par rapport à l'azote dans la molécule d'oxine. Afin de faciliter la comparaison des oxinates et des méthyloxinates, nous avons réuni, dans le Tableau VIII, nos résultats concernant les degrés d'hydratation et les températures (arrondies) de déshydratation ou de décomposition des composés obtenus.

Si nous écartons les composés du vanadium et du molybdène dont la complexité exige de toute évidence un complément d'étude, nous pouvons déjà remarquer que les méthyloxinates séchés à l'air sont moins hydratés que les oxinates préparés dans les mêmes conditions.

---

* Ce dernier dosage a été effectué en dissolvant le méthyloxinate dans H_2SO_4 6*N* à chaud, puis en faisant une bromuration de la méthyloxine par une solution de bromure-bromate, et en titrant ensuite l'excès de brome par $Na_2S_2O_3$ en présence de KI.

Bibliographie p. 583.

TABLEAU VII

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU MÉTHYLOXINATE DE MOLYBDÈNE

Composés	% Mo théorique	% Mo trouvé	Température °C
7 $[MoO_2(C_9H_5CH_3NO)_2].MoO_3.H_2O$	23.46 23.46	23.35 23.55	$<$ 170° $<$ 170°
7 $[MoO_2(C_9H_5CH_3NO)_2]MoO_3$	23.60 23.60	23.70 23.85	250° 250°

TABLEAU VIII

INFLUENCE DU GROUPEMENT α-CH_3 SUR L'HYDRATATION ET LA STABILITÉ DES OXINATES

Cation	Oxinates			Méthyloxinates		
	Hydrate	Temp. limite de stabilité		Hydrate	Temp. limite de stabilité	
		de l'hydrate	du composé anhydre		de l'hydrate	du composé anhydre
Magnésium	2 H_2O	120° C	375° C	H_2O	130° C	310° C
Cuivre	2 H_2O	60	300	H_2O	110	210
Zinc	2 H_2O	70	305	H_2O	130	255
Nickel	2 H_2O	120	340	H_2O	215	300
Cobalt	2 H_2O	115	305	H_2O	150	280
Thallium	H_2O	45	165	Néant	—	145
Vanadium	néant	—	240-260	4 H_2O	100	250-280
Molybdène	$\frac{1}{8}$ H_2O/Mo	140	325	$\frac{1}{8}$ H_2O/Mo	170	260

D'autre part, les méthyloxinates perdent en général leur eau d'hydratation à une température plus élevée que les oxinates correspondants, tandis que les méthyloxinates anhydres ont des paliers de stabilité moins étendus que les oxinates anhydres.

Nous ferons également remarquer que l'ion Al^{+3} qui précipite avec l'oxine sans former d'hydrate défini[8], ne donne plus de composé insoluble avec l'α-méthyloxine comme l'avaient déjà signalé MERRIT ET WALKER[7] et que l'ion Tl^{+3} qui précipite dans les deux cas, conduit à un monohydrate peu stable avec l'oxine seulement.

Ainsi se confirment les idées de MERRIT ET WALKER qui admettaient que l'introduction de substituants sur les noyaux de l'oxine accroissant la grosseur de la molécule pouvait conduire à une augmentation de la sélectivité de ce réactif organique: les molécules alourdies conduisant à des complexes moins stables avec les ions métalliques ou même ne pouvant plus former ces complexes lorsqu'il serait nécessaire par exemple de grouper trois de ces molécules autour d'un ion trop petit (cas de Al).

Il est manifeste que nos résultats, en ce qui concerne le nombre des molécules

Bibliographie p. 583.

d'eau que peut encore coordonner le cation métallique dans les oxinates et méthyloxinates ainsi que la stabilité à la chaleur des composés anhydres, sont en parfait accord avec les prévisions de ces auteurs. Cependant, nous tenons à insister sur le fait que si nous avons choisi l'α-méthyloxine comme réactif de précipitation, c'est surtout dans le dessein de faire intervenir, par suite de cette position particulière du groupement méthyle au voisinage de l'azote, un facteur d'empêchement stérique venant surajouter son effet à celui de l'accroissement du volume de la molécule de réactif. Au moment où se poursuivait notre étude, nous avons constaté d'ailleurs que Irving, Butler et Ring[6] avaient eux aussi insisté sur le rôle prépondérant de cet empêchement stérique, en comparant différentes oxines substituées et en remarquant que leur aptitude à précipiter certains cations métalliques dépendait plus encore de la position du substituant que de sa grosseur.

Nous conclurons donc, pour l'instant, en remarquant que les résultats de notre étude thermogravimétrique des oxinates et des méthyloxinates sont en accord avec les observations et les prévisions de nos prédécesseurs; l'étude patiente et systématique des dérivés de l'oxine permettra certainement de dégager des conclusions utiles dans la recherche de la sélectivité des réactifs organiques.

RÉSUMÉ

Au moyen de l'analyse thermogravimétrique, les auteurs ont précisé la composition des précipités de méthyloxinates de Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Tl, V, Mo, ainsi que les domaines de stabilité des hydrates et des composés anhydres. La comparaison des degrés d'hydratation et des stabilités des composés obtenus pour les oxinates et les méthyloxinates met en évidence le rôle du groupement CH_3 fixé en α de l'azote sur la molécule d'oxine.

SUMMARY

By thermogravimetric analysis, the authors have determined the composition of some methyl oxinate precipitates; the compounds examined were those of Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Tl, V, Mo. Regions of stability for hydrates and anhydrous compounds were also established. The effect of α-methyl substitution on the oxine molecule has been demonstrated by comparison of these data with those obtained in a preceeding paper for oxinate precipitates.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse haben die Verfasser die Zusammensetzung einiger Methyl-oxinate (Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Tl, V, Mo) sowie die Temperaturgrenzen, innerhalb derer die Hydrate und die wasserfreien Verbindungen beständig sind, festgestellt. Wenn man diese Ergebnisse mit denen, die man mit Oxinaten erhält, vergleicht, so sieht man die Wirkung, welche eine in α-Stellung zum Stickstoff sitzende Methylgruppe auf das Oxinmolekül ausübt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Berg, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932) 208.
[2] R. Berg et H. Küstenmacher, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932) 215.
[3] M. Borrel et R. Pâris, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 267.
[4] T. Boyd, E. F. Degering et R. N. Shreve, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 606.
[5] G. Gutzeit et R. Monnier, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 233, 478.
[6] H. Irving, E. J. Butler et M. F. Ring, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1489.
[7] L. L. Merrit et J. K. Walker, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 387.

Reçu le 22 décembre 1950

THE DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF LEAD IN NON-FERROUS ALLOYS

by

G. W. C. MILNER* AND J. TOWNEND

Bragg Laboratory, Naval Ordnance Inspection Laboratory, Sheffield (England)

I. COPPER BASE ALLOYS

Introduction

It has already been shown that the polarographic method is ideal for the determination of amounts of lead exceeding 0.1 % in all types of copper base alloys[1]. However, this technique is not very satisfactory for lead percentages less than 0.1 % owing to difficulties caused by certain alloying elements. This paper describes the experimental work that has been carried out in the development of a satisfactory procedure for the determination of such small percentages of lead.

Experimental

Preliminary investigations were directed to the study of a procedure involving the isolation of the lead by the electrodeposition of lead peroxide, dissolution of this deposit in acid, formation of coloured colloidal lead sulphide, and finally the determination of the lead content by using the Spekker absorptiometer.

The colloidal lead sulphide was formed by the addition of saturated hydrogen sulphide water to an acetic acid-acetate buffer solution containing sucrose as a stabiliser. A calibration graph was prepared using a standard lead solution covering the range from zero to 1 mg of lead. With amounts of lead less than 0.5 mg the extinction values obtained immediately after the addition of the hydrogen sulphide produced a fairly good linear relationship, but these solutions were very unstable and it was necessary to take readings immediately after preparation. With amounts of lead greater than 0.5 mg, coagulation of the lead sulphide occurred rapidly enough to invalidate any absorptiometric measurement. Other stabilisers were substituted for sucrose without achieving any greater measure of stability.

Attention was next given to the electrodeposition of the lead peroxide from nitric acid solutions of synthetic copper base alloys, using a rotating platinum gauze anode and a stationary platinum gauze cathode. On depositing the lead peroxide from both 1 g and 5 g sample weights, the recoveries of amounts of lead less than 0.05 % were invariably found to be about 10 % low.

---

* Present address: Chemistry Division, A. E. R. E., Harwell nr. Didcot, Berks. (England)

References p. 598.

Because of these unsatisfactory results, subsequent investigations were concentrated on studying the possibility of using dithizone. The determination of small quantities of lead in biological and other materials by using dithizone has already been the subject of many investigations[2]. Lead can be quantitatively extracted from slightly basic solutions using a chloroform or carbon tetrachloride solution of the reagent. Citrate or tartrate is added to the solution to prevent the precipitation of other metallic hydroxides and the presence of cyanide precludes the co-extractions of all other metals except bismuth, thallium and stannous tin.

YOUNG AND LEIBOWITZ[3] developed a method for the determination of lead in blister and refined copper, which involves an initial separation of the lead using ferric hydroxide as a collector, an ether extraction to separate the iron, and a final dithizone extraction of the lead. More recently, SILVERMAN[4] has applied a dithizone extraction procedure to a high grade copper where other metals are present in amounts too small to interfere with the lead determination. No reference, however, to the application of a direct extraction procedure for copper base alloys was found in the literature and so the practicability of this procedure was investigated. It was considered that the possible interference of the tin present in these alloys would be prevented by oxidising it to the stannic condition and since in general neither thallium nor bismuth are present in copper base alloys, it was hoped that no troublesome interferences would be encountered.

An extraction-titration technique using a 0.002 % solution of dithizone in carbon tetrachloride was first investigated. It consisted of dissolving 0.5 g of sample in a hydrochloric acid-hydrogen peroxide mixture and diluting to 100 ml with water, after boiling to decompose the excess of hydrogen peroxide. A 10 ml aliquot of this solution was then transferred to a 75 ml separating funnel, 5 ml of 10 % sodium potassium tartrate solution were added, followed by ammonia to the second change point of thymol blue indicator. A 5 ml aliquot of 10 % potassium cyanide solution was next added to form stable complexes of the major alloying constituents, and then the titration was carried out by the addition of small separate aliquots of the dithizone solution until the last addition retained its green colour. The percentage of lead was found by referring the titre to the values obtained for standardisation titrations carried out against known lead solutions. However, although some success was achieved with this procedure, it was not always completely reliable on being applied to different types of copper base alloys. Subsequent investigations were, therefore, directed to the extraction of the lead dithizone complex at a high pH in the presence of excess

References p. 598.

dithizone and to the completion of the determination absorptiometrically. The great advantage of extracting at a high pH using an excess of dithizone is that the partition of the lead dithizonate complex in the chloroform phase is high and also the unwanted excess dithizone is practically all concentrated in the aqueous layer.

The conditions for the titration technique were altered to enable the lead dithizonate to be extracted at a high pH in compliance with SNYDER's[5] findings. With synthetic copper alloys of variable lead content, single extracts using 20 ml of 0.006 % dithizone in chloroform gave extinction values only 5 % less than those obtained by extracting to completeness with four successive 5 ml portions of reagent. Because of this favourable partition it was decided to use a single extraction procedure and to prepare the calibration graphs similarly. The resulting coloured chloroform layer was run off through a Whatman No. 41 filter paper into a 50 ml flask, then transferred to an appropriate solution cell and its absorption measured with the Spekker absorptiometer using Ilford 603 light filters. The percentage of lead in the sample was then obtained by reference to calibration graphs, previously prepared from synthetic samples containing small percentages of added lead. Excellent results were obtained by this procedure on certain types of samples, but high results always occurred with samples containing iron due to the yellow background colour of oxidised dithizone developing. This difficulty was eliminated by reducing the iron to the ferrous state with hydroxylamine hydrochloride before carrying out the extraction procedure and then good results were always obtained for all types of copper base alloys. The samples of hydroxylamine hydrochloride originally available, were found to be so impure that it was necessary to remove lead from them by preliminary extractions with dithizone. This procedure proved to be unnecessary however when supplies of Analar quality reagent became available.

Although the greatest need was for a procedure enabling the determination of up to 0.1 % of lead in copper base alloys, the method finally developed proved to be suitable for amounts up to 0.3 % of lead. Full details of the recommended procedure are as follows:

Procedure for the determination of small amounts of lead in copper base alloys

(a) *Solutions required*

All reagents should be of the highest purity obtainable and distilled water should be used throughout.

Dithizone solution (0.006 %): for the preparation of 500 ml, dissolve 30 mg of dithizone in about 25 ml of chloroform and extract twice in a large separating funnel with two 100 ml portions of 2 % v/v ammonia. Reject the chloroform layer and wash the combined aqueous layer with about 20 ml of chloroform.

References p. 598.

Reject this washing. Add 250 ml of chloroform to the separating funnel and make the ammoniacal solution just acid by the dropwise addition of concentrated hydrochloric acid. Shake and separate off the chloroform layer. Add a second 250 ml of chloroform and extract the residual dithizone. Combine the two chloroform solutions and wash several times with water. Reject the washings and filter the resulting solution through a Whatman No. 41 filter paper into an amber bottle for storage.

Hydroxylamine hydrochloride (10 % and lead free) — if necessary the reagent may be purified of lead in the following way: Dissolve 10 g of reagent in about 50 ml of water. Add ammonia to the blue colour of thymol blue indicator and then add 1 ml of 10 % potassium cyanide solution. Extract with separate portions of the 0.006 % dithizone solution in chloroform, until the chloroform phase is finally green in colour. Wash the resulting aqueous solution with small aliquots of pure chloroform, rejecting the washings. Finally dilute to 100 ml with water.

Sodium potassium tartrate (10 %): dissolve 10 g of reagent in water and dilute to 100 ml with water.

Solution "A": prepare this solution by mixing 500 ml 50 % ammonia (v/v) 100 ml 1 % sodium sulphite and 50 ml 10 % potassium cyanide.

Hydrochloric acid (sp. gr. 1.16); hydrogen peroxide (100 volumes).

(b) *Range*

From zero up to 0.3 % lead.

(c) *Procedure*

Dissolve 0.5 g of sample in a 450 ml conical beaker in 10 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) by the cautious addition of 25 ml of hydrogen peroxide (100 volumes). When the vigorous reaction has subsided, place a cover glass over the beaker and boil for about 5 minutes to decompose excess hydrogen peroxide. Cool and dilute to 250 ml with water in a volumetric flask. Pipette a 25 ml aliquot into a suitable separating funnel, add 5 ml of 10 % sodium potassium tartrate and 1 ml of 10 % hydroxylamine hydrochloride. Carefully add ammonia (sp. gr. 0.88) until the cuproammonium blue colour is just produced and then 65 ml of solution "A". Stopper the funnel and invert to mix. Add 20 ml of the 0.006 % solution of dithizone in chloroform. Shake continuously for about one minute, then allow the two layers to separate, and run the chloroform layer through a Whatman No. 41 filter paper into a clean dry 50 ml Conical Flask. Transfer this solution to a suitable cell and take the Spekker reading using a mercury vapour lamp, Ilford 603 filters and an instrument setting of 1.0.

Obtain a reagent blank reading by dissolving 0.5 g of spectrographically pure copper in 10 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) by the cautious addition of 25 ml of hydrogen peroxide (100 volumes) and completing the determination exactly as above. Subtract the Spekker reading for the sample solution from the value for the reagent blank and obtain the percentage of lead in the sample by reference to the appropriate calibration graph.

(d) *Calibration*

(1) *Solutions required. Standard solution A:* dissolve 0.1 g of pure metallic lead in the minimum amount of nitric acid and accurately dilute to 1 litre with water.

Standard solution B: dilute 50 ml of solution A to 100 ml with water and mix thoroughly.

1 ml = 0.00005 g of lead.

(2) *Procedure.* Dissolve seven separate 0.5 g portions of pure copper in 10 ml portions of concentrated hydrochloric acid by the cautious addition of 25 ml of hydrogen peroxide. Boil for about 5 minutes to destroy excess hydrogen peroxide then add the following amounts of standard solution B to give suitable percentages of lead:

Volume of Solution B in ml	0	5	7.5	10	20	30
Lead percentage	0	0.05	0.075	0.10	0.20	0.30

Dilute each solution to 250 ml and complete exactly as outlined in Procedure (c) above. Subtract all Spekker readings from the reading for the sample containing zero per cent of lead and plot the difference readings against the lead percentage to produce linear calibration graphs.

Results

The results obtained for the calibration experiments are given in Table I.

TABLE I

CALIBRATION RESULTS FOR LEAD IN COPPER BASE ALLOYS

Lead Percentage	2 cm cell		1 cm cell		0.5 cm cell	
	Drum Reading	Extinction	Drum Reading	Extinction	Drum Reading	Extinction
0	0.90		0.945		0.96	
0.025	0.605	0.295	0.80	0.145	—	
0.05	0.305	0.595	0.65	0.295	—	
0.075			0.50	0.445	—	
0.10			0.35	0.595	0.65	0.31
0.20					0.36	0.60
0.30					0.08	0.88

TABLE II

COMPARISON OF LEAD RESULTS BY THE DITHIZONE PROCEDURE WITH CHEMICAL OR SYNTHETIC FIGURES FOR DIFFERENT TYPES OF ALLOYS

TYPE	*PERCENTAGE COMPOSITION*										
	Bi	Fe	Ni	Mn	Al	Cu	Zn	Sn	Sb	As	Pb Chemical*** or Synthetic	Pb By above Procedure
COPPER												
1. Pure Copper	.02	.08	.005	.14	.005	Rem.	.005	.08	.06	.001	0.20	0.22
2. Arsenical	.003	.01	.03	.01	.005	,,	.08	.14	.05	.060	0.015	0.015
TIN BRONZE *												
1. Gun Metal	—	—	.03	—	—	,,	3.03	7.51	—	—	0.07	0.08
2. ,, ,,	—	—	.02	—	—	,,	4.21	7.95	—	—	0.28	0.28
3. Phosphor Bronze	—	0.35	—	—	—	,,	2.15	10.0	—	—	0.21	0.22
BRASS												
1. 70/30	.015	.025	.02	.01	.005	,,	30.0	.03	.01	.02	0.06	0.066
2. 60/40	—	.18	—	.63	—	58.42	Rem.	1.51	—	—	0.06	0.06
3. Highly Alloyed	—	1.15	4.0	1.96	.74	56.05	36.3	.08	—	—	0.26	0.25
4. Aluminium	<.002	.065	.05	.05	1.83	76.96	21.04	.06	<.02	.035	0.032	0.030
ALUMINIUM BRONZE												
1.	<.002	3.40	2.98	2.81	9.10	81.6	.02	<.02	<.02	<.02	<0.02**	0.013
2.	<.002	2.68	.19	.07	8.50	88.41	<.02	<.02	<.02	<.02	<0.01**	0.001

* In this type of alloy it is important to complete the determination soon after the initial solution has been diluted to 250 ml and not to allow it to stand for any length of time. Otherwise the tin hydrolyses out of solution and low lead results are obtained.

** Spectrograph result.

** The chemical determinations of lead were made by precipitating as sulphate and finishing as molybdate.

On repeating the calibration experiments using synthetic 60/40 brass samples instead of pure copper, exactly the same results as the above were obtained, showing that large amounts of zinc do not interfere under these conditions. Investigations to study the possible interference of the other usual alloying elements of copper base alloys were conducted on an aluminium bronze sample of the following percentage composition — Ni: 3.2, Fe: 3.65, Mn: 2.9, Al: 10.0, Pb: 0.02 (spectrographic figure), Cu remainder. The percentage of lead obtained by the above dithizone procedure was 0.015 %, which agrees very well with the spectrographic figure. Also after adding 0.05 % of lead to another solution of the alloy, a results of 0.064 % was obtained, corresponding to a recovery of 0.049 %. These results indicate that no appreciable interference is encountered from the usual alloying elements of copper base alloys and Table II shows the different types of alloys which have been successfully analysed for lead by this procedure.

2. ZINC BASE ALLOYS

The dithizone method for lead in copper base alloys could not be applied as it stood to zinc base alloys, because the amounts of lead in these alloys are generally less than 0.01 % and so it was necessary to investigate the extraction of the lead from a larger sample weight of 0.5 g instead of from 0.05 g. The larger amount of zinc in the resulting alloy solution necessitated an increase in the quantity of potassium cyanide to prevent the interference of this element as the coloured zinc dithizonate complex. The amount of excess potassium cyanide influenced the completeness of the extraction of the lead dithizonate complex. With single extracts of 20 ml of 0.006 % dithizone in chloroform a maximum partition was obtained by using 30 ml of 10% potassium cyanide solution. It so happened that this value was 95%, identical with that obtained in the copper alloy method. Again a single extraction technique was adopted. Full details of the recommended procedure are as follows:

Procedure for the Determination of Small Amounts of Lead in Zinc Base Alloys

(a) *Solutions required*

In addition to the solutions listed in the procedure for copper base alloys, the following solution is required:

Potassium cyanide (10 %): dissolve 50 g of solid reagent in water and dilute to 500 ml.

(b) *Range*

From zero up to 0.03 %.

References p. 598.

c) *Procedure*

Dissolve 0.5 g of sample in a 125 ml conical beaker in 5 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) by the cautious addition of 5 ml of hydrogen peroxide (100 volumes). Warm to complete the solution and then boil gently for 5 minutes with a cover glass over the beaker to decompose the excess hydrogen peroxide. Cool and transfer the solution to a 250 ml separating funnel with the aid of small washings with water. Then add the following solutions, mixing after each addition, 1 ml 10 % hydroxylamine hydrochloride; 5 ml 10 % sodium potassium tartrate; 2 drops thymol blue indicator and ammonia (sp. gr. 0.88) to the blue colour of the indicator; 65 ml solution of "A" and 30 ml of 10 % potassium cyanide.

Add 20 ml of a 0.006 % solution of dithizone in chloroform and shake continuously for one minute. Allow the two layers to separate and run the chloroform layer through a Whatman No. 41 filter paper into a clean dry 50 ml conical flask. Transfer this solution to a 1 cm or 0.5 cm Spekker cell and take the readings on the Spekker using a mercury vapour lamp, Ilford 603 light filters, and an instrument setting of 1.0.

For a blank on the reagents, carry out the above procedure on a 0.5 g sample of spectrographically pure zinc metal. Subtract the reading of the sample from the reagent blank reading and obtain the percentage of lead in the sample by reference to the appropriate calibration graph.

(d) *Calibration*

(1) *Solutions required*. Solution C: accurately dilute 50 ml of standard lead solution A (see copper alloys) to 1 litre with distilled water and mix thoroughly.

1 ml is equivalent to 0.000005 g of lead.

(2) *Procedure*. Dissolve several 0.5 g portions of spectrographically pure zinc in 5 ml portions of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16). Then add the following amounts of standard solution C to give suitable percentages of lead:

Volume of solution C in ml	0	2.5	5	7.5	10	20	25
Lead percentage	0	0.0025	0.005	0.0075	0.010	0.020	0.025

Transfer each solution to a 250 ml separating funnel and complete each determination exactly as described in Procedure (c) above. Subtract all the Spekker readings from the value for the sample containing zero per cent of added lead and plot the difference readings against the lead percentage to give linear calibration graphs.

References p. 598.

Results

The results obtained for the calibration experiments are given in Table III:

TABLE III

CALIBRATION RESULTS FOR LEAD IN ZINC BASE ALLOYS

% lead	1 cm cell		0.5 cm cell	
	Drum Reading	Extinction	Drum Reading	Extinction
0	0.895		0.95	
.0025	0.74	0.155	—	
.005	0.605	0.29	—	
.0075	0.445	0.45	—	
.010	0.295	0.60	0.635	0.315
.020	—	—	0.34	0.61
.030	—	—	0.06	0.89

Only a limited number of standard zinc base alloys were available for testing out this procedure, but Table IV shows that the results obtained for the lead content are in good agreement with the accepted lead results:

TABLE IV

COMPARISON OF LEAD RESULTS BY DITHIZONE PROCEDURE WITH THE ACCEPTED FIGURES FOR DIFFERENT ALLOYS

Type	Percentage Composition							
Mazak	Al	Mg	Cu	Cd	Fe	Sn	Pb	Pb
							Accepted Figure *	By above Procedure
1	4.1	.04	.005	.001	.005	.0005	0.0010	0.0010
2	4.1	.04	.01	.003	.01	.00085	0.0025	0.0026
3	4.1	.04	.02	.0045	.015	.0025	0.0025	0.0026
4	4.1	.04	.05	.007	.02	.0045	0.007	0.0069
5	4.1	.04	.095	.01	.03	.0065	0.010	0.0087
Zinc Spelter 4	nil	nil	0.1	nil	nil	<.01	0.021 **	0.022

* These results are the average of chemical, polarographic and spectrographic figures obtained for the lead content of these alloys[7].

** This result is the average of several polarographic results for this determination.

3. REFINED TIN AND TIN BASE WHITE METALS (LEAD FREE)

Most specifications governing this type of material require the lead content to be less than 0.50 %. On applying the single dithizone extraction procedure with 20 ml portions of a 0.006 % solution to 25 mg amounts of synthetic standard alloys containing up to 0.5 % lead, the resulting calibration graphs did not quite agree with those obtained for copper and zinc base alloys, since they were very slightly curved. This effect however was only really pronounced over the 0.4 to 0.5 % lead range. It was eliminated by decreasing the sample weight to 10 mg and adopting a successive extraction procedure with four 5 ml and finally one 2 ml separate portions of the 0.006 % dithizone solution. The final 2 ml extract was always free of the pink lead dithizonate complex, even with 0.5 % of lead present, indicating complete extraction of the lead. The calibration graphs obtained under these new conditions were now linear.

Small amounts of bismuth sometimes occur in these alloys and since this element interferes in the dithizone method for the determination of lead, the extent of this interference was investigated together with methods for eliminating it. HUBBARD[6] recommended a dithizone extraction procedure at a high pH for the determination of bismuth in biological materials and under his conditions the spectrophotometric sensitivity of bismuth is almost identical with that for lead. However, on extracting 20 µg of bismuth from 10 mg of tin by the above successive extractions method for lead, less than one half of the bismuth was found to be extracted by the dithizone portions necessary to extract up to 50 µg of lead and on continuing the extraction further a total of 50 ml of dithizone was necessary to completely extract this amount of bismuth. The presence of tin in solutions possibly affects the partition of the bismuth dithizonate, but it is evident that the presence of more than trace amounts of bismuth in white metals are sufficient to seriously interfere with the results obtained for traces of lead by the successive extraction method.

From the results of the above work, it appeared that if the concentration of tin in solution was increased and the number of separate dithizone extractions decreased, the interfering effect of the bismuth might be greatly minimised. The single extraction procedure using a 20 ml portion of dithizone and a 25 mg sample weight was, therefore, re-investigated to determine the magnitude of the bismuth interference under these conditions. Synthetic alloys containing up to 0.2 % bismuth were prepared from pure metallic tin and a standard bismuth solution. On applying the proposed procedure to these alloys, the following extinction values for the final solutions were obtained using a 2 cm cell:

	SPEKKER READING	EXTINCTION
Pure Tin	0.90	
,, ,, + 0.1 % Bi	0.88	0.02
,, ,, + 0.2 % Bi	0.86	0.04

These results show that only a small fraction of the total bismuth is extracted as its dithizonate which has a negligible effect on the lead determination since 0.05 % of lead gives an extinction of 0.30 under these conditions. Although this procedure does not produce a linear calibration graph for lead, it was considered very satisfactory for the direct determination of this element in the majority of white metals containing bismuth, especially since it avoided the tedious preliminary removal of the bismuth from the lead before forming the lead dithizone complex. Consequently the general procedure adopted in the inspection analysis of tin base white metals consisted of subjecting the material to a spectrographic examination to determine the presence or absence of bismuth and then applying the successive extraction procedure to alloys containing less than 0.02 % bismuth and the single extraction procedure to alloys containing greater amounts of bismuth.

Full details of the recommended procedures are as follows:

a. *Solutions required*

Exactly as described in the copper base method.

b. *Range*

From zero up to 0.5 % lead.

c. *Procedure A* — for alloys containing Bi < 0.02 %.

Transfer 0.10 g of sample to a 450 ml conical beaker, add 25 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) and heat to complete the reaction. Then add 25 ml of hydrogen peroxide (100 volumes) and simmer for about 5 minutes to decompose excess hydrogen peroxide. Cool and accurately dilute to 100 ml with water using a volumetric flask. Pipette a 10 ml portion into a suitable separating funnel, add 1 ml of 10 % hydroxylamine hydrochloride and 5 ml of 10% sodium potassium tartrate. Add 2 drops of thymol blue indicator followed by ammonium hydroxide (sp. gr. 0.88) to just change the indicator colour from yellow to blue. Then introduce 65 ml of Solution "A", stopper the separating funnel and invert to mix.

Add 5 ml of the 0.006 % solution of dithizone in chloroform from a burette and shake continuously for 1 minute. Allow the two layers to separate and run the chloroform layer into a 25 ml volumetric flask. Repeat this process with three other 5 ml portions of dithizone and finally with a 2 ml portion, collecting all the extracts in the 25 ml flask. Wash by shaking with 3 ml of pure chloroform and transfer the washing to the flask. Make the total volume of the extracts to 25 ml by the addition of pure chloroform up to the graduation mark and mix the solution thoroughly. Filter through a No. 41 filter paper into a clean dry 50 ml conical flask. Transfer a portion to a suitable cell and take the Spekker reading using a mercury vapour Ilford No. 603 filter and an instrument setting of 1.0.

Obtain a reagent blank reading by treating 0.1 g of spectrographically pure tin exactly as above. Subtract the reading for the sample from that for the reagent blank and obtain the percentage of lead in the sample by reference to the appropriate calibration graph.

Procedure B — for alloys containing Bi $> 0.02\,\%$.

Obtain the solution of 0.5 g of sample exactly as in Procedure A and dilute to 100 ml with water. Transfer a 5 ml aliquot into a suitable separating funnel, make the same solution additions and adjust the pH exactly as in Procedure A. Stopper the separating funnel and invert to mix. Then add 20 ml of the 0.006 % solution of dithizone and shake continuously for about 1 minute. Allow the two layers to separate and run the chloroform layer through a Whatman No. 41 filter paper into a clean dry 50 ml conical flask. Obtain the Spekker reading as in A and determine the reagent blank reading by applying the above procedure to 0.5 g of spectrographically pure tin. Subtract the reading for the sample from that for the reagent blank and obtain the lead percentage by reference to the appropriate calibration graph.

d. *Calibration*

(1) *Solutions required*. Standard lead solution B as described in the copper base method.

(2) *For Procedure A*. Dissolve seven separate 0.1 g portions of pure tin in 25 ml portions of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) and oxidise by the addition of 25 ml portions of hydrogen peroxide (100 volumes). Boil for about 5 minutes to decompose the excess hydrogen peroxide and then add suitable amounts of the standard lead Solution B to give the following percentages of lead.

Volume of solution B in ml.	0	1	2	4	6	8	10
Lead percentage	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

Dilute each solution to 100 ml with water and complete exactly as outlined in (c) above. Subtract all Spekker readings from the reading for the sample containing no added lead and plot the difference readings against the lead percentage.

For Procedure B. Dissolve seven 0.5 g portions of pure tin in hydrochloric acid exactly as above and also carry out the oxidation procedure with hydrogen peroxide. Then add the following amounts of standard lead solution B:

Volume of solution B in ml	0	5	10	20	30	40	50
Lead percentage:	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

Obtain the necessary Spekker readings and construct the calibration graph as above.

Results

The calibration of the Spekker absorptiometer with Procedure A showed that 25 μg of lead (≙ 0.25 %) in the final solution gave an extinction of 0.50 with a 2 cm cell. The results for the calibration with Procedure B are given in Table V, since there is a slight departure from linearity:

TABLE V

CALIBRATION RESULTS FOR LEAD IN TIN BASE ALLOYS BY PROCEDURE B

Lead Percentage	2 cm cell Readings		1 cm cell Readings		0.5 cm cell Readings	
	Drum	Difference	Drum	Difference	Drum	Difference
0	0.90		0.95		0.985	
0.05	0.60	0.30	—		—	
0.10	0.285	0.615	0.645	0.305	0.845	0.14
0.20			0.375	0.575	0.70	0.285
0.30					0.565	0.42
0.40					0.435	0.55
0.50					0.36	0.625

On applying these procedures to the determination of lead in different types of tin base alloys, excellent agreement was obtained with the chemical results as shown in Table VI:

CONCLUSION

Although the determination of small amounts of lead in non-ferrous alloys is not always satisfactory by the direct polarographic method and very tedious by standard chemical techniques, the above dithizone extraction procedures have enabled this determination to be completed in different types of alloys within a reasonable period of time. A single determination can easily be completed in less than one hour, and the good agreement with the chemical figures shown in the various tables indicate that accurate results can be expected for the lead contents.

References p. 598.

TABLE VI

COMPARISON OF LEAD RESULTS BY DITHIZONE PROCEDURES WITH CHEMICAL RESULTS FOR VARIOUS ALLOYS

Type of Alloy	Percentage Composition							Lead		
	Cu	Bi	Sb	Fe	Zn	Cd	Sn	Chemical *	Procedure A	Procedure B
Pure Tin										
1.	0.044	<0.02	—	<0.01	—	—	Rem.	0.045	0.04	—
White Metal										
1.	3.48	<0.02	8.28	<0.01	—	—	Rem.	0.085	0.09	—
2.	3.66	<0.02	8.65	0.04	—	—	,,	0.10	0.09	—
3.	3.75	<0.02	8.49	<0.01	—	—	,,	0.145	0.14	—
4.	3.50	<0.02	8.60	<0.01	—	—	,,	0.21	0.19	—
5.	1.30	<0.02	8.00	<0.01	—	0.45	,,	0.39	0.39	—
6.	1.68	<0.02	<0.01	<0.01	29.5	—	,,	0.035	0.04	—
7.	1.68	0.20	<0.01	<0.01	29.5	—	,,	0.035	—	0.046

* Chemical results obtained by precipitating lead as sulphate after volatilising Sn and Sb as bromides and finishing as molybdate.

SUMMARY

Dithizone extraction procedures are described for the determination of small amounts of lead in copper base alloys, zinc base alloys, refined tin, and tin base white metals. These procedures are rapid and very suitable for the inspection analysis of these types of non-ferrous alloys. The selective extraction of the lead is carried out from alloy solutions having high pH values, so that the excess of unwanted dithizone is left behind in the aqueous layer. Under such circumstances, tartrates are added to the alloy solutions to prevent the precipitation of hydroxides, whilst the interference of other alloy constituents is prevented by complex ion formation by the addition of potassium cyanide. The colour of the lead dithizonate complex is used for the final absorptiometric determination of the lead percentage present in the alloys.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent des procédés d'extraction au moyen de dithizone pour le dosage de faibles quantités de plomb dans les alliages à base de cuivre, de zinc, l'étain raffiné et les métaux blancs à base d'étain. Ces procédés sont rapides et conviennent très bien à ces types d'alliages non ferreux. L'extraction sélective du plomb est effectuée à pH élevés, ce qui permet de séparer l'excès de dithizone, restant alors dans la solution aqueuse. On ajoute des tartrates à la solution à analyser pour éviter la précipitation d'hydroxydes, tandis qu'on masque d'autres constituants pouvant gêner, à l'aide de cyanure de potassium. La coloration du dithizonate de plomb permet un dosage colorimétrique.

References p. 598.

ZUSAMMENFASSUNG

Extraktions-Verfahren mit Hilfe von Dithizon zur Bestimmung von kleinen Bleimengen in Kupfer- und Zinklegierungen, in raffiniertem Zinn und in Zinn-Weissmetallen wurden beschrieben. Diese Verfahren sind rasch und zur Analyse dieser Arten von Legierungen sehr geeignet. Die selektive Extraktion des Bleis wird bei hohem pH ausgeführt, sodass der Überschuss an Dithizon in der wässrigen Schichte zurückbleibt. Man fügt Tartrate zu der aufgelösten Legierung um die Fällung von Hydroxyden zu verhindern; der störende Einfluss anderer Bestandteile der Legierung wird durch Komplexbildung mit Kaliumcyanid ausgeschaltet. Aus der Farbe des Blei-Dithizonat-Komplexes kann die Bleikonzentration der Legiering absorptiometrisch abgeleitet werden.

REFERENCES

[1] G. W. C. MILNER, *Analyst*, 70 (1945) 250-3.
[2] Especially P. A. CLIFFORD AND H. J. WICHMANN, *J. Assoc., Offic. Agr. Chemists*, 19 (1936) 130.
K. BAMBACH, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 400.
K. BAMBACH AND R. E. BURKEY, *ibid.*, 14 (1942) 904.
[3] J. CHOLAK, D. M. HUBBARD, AND R. E. BURKEY, *ibid.*, 20 (1948) 671.
[4] R. S. YOUNG, AND A. LEIBOWITZ, *Analyst*, 71 (1946) 477.
[5] L. SILVERMANN, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 906.
[6] L. J. SNYDER, *ibid.*, 19 (1947) 684.
[7] D. M. HUBBARD, *ibid.*, 20 (1948) 363.
The Polarographic and Spectrographic Analysis of High Purity Zinc and Zinc alloys for die casting, H.M.S.O. London (1945).

Received February 26th, 1951

THE DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF HYDROQUINONE

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

BELCHER AND STEPHEN[1] have described a method for the determination of small amounts of hydroquinone in the presence of methacrylic acid. The method consists of treating the hydroquinone solution with an excess of ferric alum, adding *ortho*-phenanthroline to form a colour with the ferrous ions produced by the reducing action of the hydroquinone, and adding ammonium fluoride to eliminate interference caused by the colour of the remaining ferric ions. The minimum amount of hydroquinone determined was 1 μg. The method has now been extended to cover the range 6-0.1 μg.

The reaction is still stoichiometric at these lower concentrations, hence the calibration curves may be prepared by using solutions of ferrous ammonium sulphate of the appropriate concentration. The amount of ferrous iron is then converted to the equivalent amount of hydroquinone, on the basis that one molecule of hydroquinone yields two molecules of ferrous iron. The standard graphs thus obtained are shown in Figs. 1 and 2.

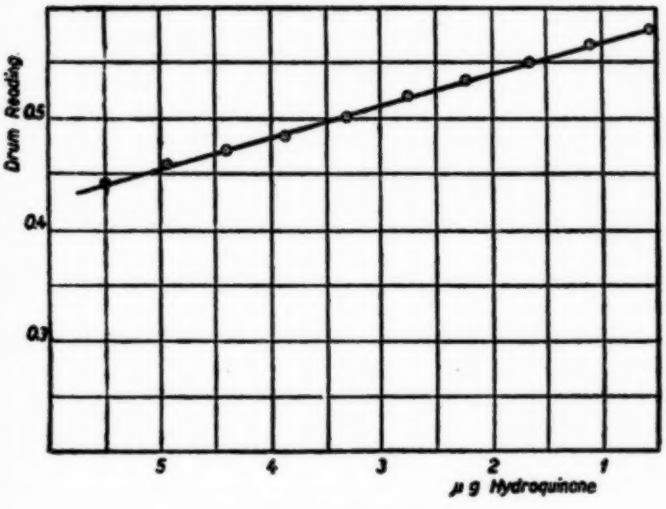


Fig. 1. Calibration curve

It was found necessary to adjust the pH more carefully for satisfactory results to be obtained at these low concentrations. A "Cambridge" pH meter was used to obtain the pH range required (3.5-4.0), but it was also found that satisfactory

References p. 602.

adjustment could be made with HOPPNER'S[3] indicator. Bromophenol blue was found to be unsatisfactory since it did not give precise adjustment.

When methacrylic acid was absent, the reaction times originally recommended were found adequate, but when it was present, erratic results were obtained. By extending the reduction time from 30 to 90 minutes, however, it was found that the desired results could be obtained.

The analysis was carried out in a 4 cm cuvette on a Spekker photoelectric absorptiometer, the instrument being set against water at a drum reading of 0.6 instead of 1.0, the figure usually taken. This setting was chosen so that advantage could be taken of the finer subdivision of the scale below the 0.6 graduation.

A greater sensitivity could be obtained by reducing the total volume of solution to 10 ml or less, and using a 4 cm micro-cuvette of low capacity. Special precautions for accurate positioning of such cuvettes would be necessary. For amounts of hydroquinone between 1 and 6 μg, the accuracy is quite satisfactory, but as would be expected, below 1 μg it is only possible to determine the amount to within 0.2 μg. Typical results are shown in Table I.

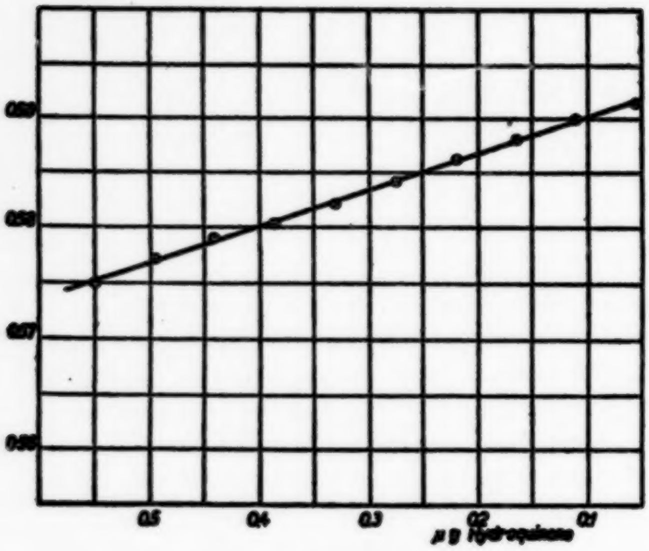


Fig. 2. Calibration curve

EXPERIMENTAL

Solution Required

0.1 per cent aqueous *ortho*-phenanthroline.
1.0*M* Sodium acetate.
0.1*M* Ammonium fluoride
$1 \cdot 10^{-3} M$ Ferric alum containing 4 ml of 50 per cent sulphuric acid per litre.
Hoppner's Indicator — 4 parts 2 per cent alcoholic bromocresol green to 1 part of 2 per cent alcoholic dimethyl yellow.

Determination of Hydroquinone

Procedure. 5 ml of the solution to be analysed were delivered into a 25 ml

References p. 602.

TABLE I

True amount of Hydroquinone µg	Found µg	Found in Presence of 0.5M Methacrylic Acid µg
5.5	5.5	5.6
5.0	4.9	5.0
4.4	4.6	4.7
3.9	3.8	3.9
3.3	3.3	3.2
2.8	2.8	2.8
2.2	2.3	2.1
1.7	1.7	1.8
1.1	1.1	1.3
0.6	0.5	0.6
0.5	0.6	0.5
0.4	0.4	0.4
0.4	0.4	0.5
0.3	0.4	0.3
0.2	0.3	0.3
0.1	0.1	0.2

standard flask, and 5 ml of $1 \cdot 10^{-3}M$ ferric alum solution were added. The solution was brought to pH 4.75 by addition of the appropriate amount of 1M sodium acetate, this amount being determined previously on a separate portion by use of a pH meter or the colour change of Hoppner's indicator.

The contents of the flask were thoroughly mixed by shaking, and allowed to stand for 30 minutes (90 minutes in the presence of methacrylic acid), 5 ml of 0.1 per cent *ortho*-phenanthroline were then added, and the solution mixed and allowed to stand 5-10 minutes before addition of 1 ml of 0.1M ammonium fluoride (the solution of ammonium fluoride must be taken into account in assessing the amount of buffer added). The liquid in the flask was then made up to the 25 ml mark with distilled water, and allowed to stand for at least 30 minutes. The optical density of the solution was then measured on the Spekker photoelectric absorptiometer using 4 cm cuvettes and Ilford Spectrum No. 602 filters, setting the instrument at 0.6 against pure water. The measurement of optical density must be made within 6 hours of developing the colour.

Preparation of Standard Graphs

Solutions of ferrous ammonium sulphate of the correct concentration were prepared by dilution of a 0.2M solution containing 4 ml of 50 per cent sulphuric acid per litre. Varying amounts were transferred to 25 ml standard flasks and the pH adjusted as before, 5 ml of 0.1 per cent *ortho*-phenanthroline were added, and the solution diluted to the mark. The solution was placed in a 4 cm cuvette, and the optical density determined as before.

SUMMARY

The colorimetric method for the determination of hydroquinone in which ferric iron is reduced to the ferrous state, and the colour developed with *ortho*-phenanthroline at pH 4.5-5 has been extended to the determination of amounts of hydroquinone in the range 6.0-0.1 µg. The reaction is unaffected by the presence of methacrylic acid.

RÉSUMÉ

La méthode de dosage colorimétrique de l'hydroquinone par réduction du fer(III) en fer(II), en utilisant l'*o*-phénanthroline comme indicateur (pH 4.5-5), a été appliquée pour des faibles teneurs de 6.0 à 0.1 µg. La réaction n'est pas perturbée par l'acide méthacrylique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kolorimetrische Bestimmungsmethode für Hydrochinon, in der Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert und *o*-Phenanthrolin bei 4.5-5 als Indikator verwendet wird, wurde zur Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon (6.0-0.1 µg) angewendet. Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Methacrylsäure nicht gestört.

REFERENCES

[1] R. BELCHER AND W. I. STEPHEN, *Analyst*, 76 (1951) 45.
[2] K. HOPPNER, *Deut. Zuckerind.*, 61 (1936) 361.

Received February 5th, 1951

REVUE DES LIVRES

Physico-chemical constants of pure organic compounds, by J. TIMMERMANS. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1950, 693 p., 47.50 fl.

Cet ouvrage représente 25 années de travail de l',,International Bureau of physico-chemical Standards'', aidé par la ,,Belgian Chemical Industry'' et le ,,Belgian National Fund for Scientific Research''.

Depuis un siècle de très nombreuses constantes physico-chimiques ont été déterminées, mais, malheureusement, toutes ces constantes accumulées ne présentent pas beaucoup d'intérêt, la plupart ayant été établies par des méthodes trop peu précises ou à l'aide de composés impurs, souvent dans un but purement chimique (méthodes de préparation et réaction) et par conséquent inutilisables à l'heure actuelle.

Il était donc temps de faire un choix parmi les valeurs qu'on peut trouver dans la littérature et de ne retenir que celles présentant une garantie de précision. C'est ce qu'a entrepris le Professeur TIMMERMANS et nous ne pouvons que le féliciter de son ouvrage, très clair et agréable à consulter.

Y. RUSCONI (Genève)

GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie.* 8. Auflage, Verlag Chemie, G.M.B.H. Weinheim/Bergstr. 1950.

Nous sommes heureux de présenter aujourd'hui à nos lecteurs 6 nouvelles publications du ,,GMELIN'', ce magnifique traité de chimie minérale, bien connu et fort apprécié de tous les chimistes. Il s'agit de:

System-Nummer 10
Selen A-2 (D.M. 28.—)
Die elektrischen Eigenschaften (mit Selenphotowiderstand) (pages 293 à 414)
System-Nummer 18
Antimon A-3 (D.M. 16.50)
Bildung und Darstellung des Metalls (pages 303 à 351)
System-Nummer 28
Calcium A-1 (D.M. 15.50)
Geschichtliches (pages 1 à 68)
System-Nummer 35
Aluminium A-8
Die ternären Legierungssysteme:
Al-Fe-C et Al-Fe-Si
(pages 1235 à 1370)
System-Nummer 62
Gold (D.M. 22.50)
Geschichtliches
(pages 1 à 100)
System-Nummer der letzten Stelle Abkürzungen für Zeitschriften, Patentschuften, Sammelwerke Wörter, Transkription russischer Wörter, Masseinheiten, Formelzeichen.

De très nombreuses références bibliographiques complètent chaque publication. Comme tous les fascicules précédents, dont nous avons déjà vanté les qualités, ceux-ci sont d'une grande utilité pour la chimiste et un excellent outil de travail.

Y. RUSCONI (Genève)

Les méthodes d'analyses des réactions en solution, par G. CHARLOT ET R. GAUGUIN. Masson et Cie, Paris, 1950, viii et 328 pages, 242 fig., broché 2200 fr.

Le professeur G. CHARLOT et son collaborateur M. R. GAUGUIN viennent de publier un livre remarquable qui fera date dans l'histoire de la chimie analytique.

La science et l'industrie posent aux chimistes analystes des problèmes de plus en plus difficiles et ce n'est parfois qu'après de longs et nombreux tâtonnements que ceux- ci parviennent à une mise au point plus ou moins satisfaisante, de la méthode demandée.

La connaissance des réactions et leurs constantes, l'étude des composés et des complexes ainsi que la détermination de leur constitution et de leur stabilité, et d'une façon générale, l'examen approfondi des substances en solution devient indispensable à l'analyste. Mieux armé, il pourra aborder plus aisément les dosages qu'on lui propose, choisir avec plus de discernement la méthode la mieux appropriée et déterminer plus rapidement, plus sûrement aussi, les conditions optima. Il appliquera de façon judicieuse telle ou telle méthode physico-chimique et évaluera sans difficultés l'ordre de grandeur de l'erreur d'appareillage et de la méthode.

Désormais l'analyste possède un incomparable instrument de travail car le livre que nous présentons, répond aux multiples besoins de la chimie analytique moderne. Partant des travaux du professeur CHARLOT et de ses élèves, s'appuyant sur une étude bibliographique approfondie, les auteurs nous exposent une magnifique synthèse des bases théoriques modernes utiles à l'analyste.

La première partie de ce livre comprend l'étude généralisée des solutions, la variation des concentrations au cours des réactions, le principe de la détermination des constantes, les caractéristiques des différentes courbes de titrage. Ces données fondamentales exposées, les auteurs les appliquent à l'utilisation des méthodes instrumentales dont nous ne citerons que les principales; spectrocolorimétrie, potentiométrie, électrolyse, polarographie, conductimétrie, polarimétrie etc. .... Viennent ensuite des exemples variés, particulièrement bien choisis; complexe et acidité, équilibre entre deux complexes, oxydo-réduction, et acidité. Un chapitre spécial est consacré aux réactions avec précipitation et un autre traite de l'utilisation de solvants variés et des réactions en présence de deux solvants. Enfin, les indicateurs de tous genres, la vitesse de réaction et les réactions utilisées irréversiblement terminent ce livre si riche en enseignement, si original en toutes ses parties. Nous nous faisons un devoir de le recommander vivement à nos lecteurs.

D. MONNIER (Genève)

Zum *Jahresbericht* der Chemischen Fabrik E. *Merck*, Darmstadt, über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, November 1950, 479 Seiten.

Der Bericht enthält ungefähr 40 Seiten *Originalmitteilungen*, nämlich:

1. Neuere Ergebnisse der Digitalisforschung, von Dr KÜSSNER (aus dem Forschungslaboratorium von E. Merck, Darmstadt);
2. Einige pharmakologische Gesichtspunkte zur therapeutischen Anwendung des Digitoxins, von Dr ZÖLLNER (aus dem Pharmakolog. Institut der Universität Hamburg);
3. Herztherapie mit Digitoxin Merck, von Prof. Dr SPANG (aus der medizinischen Universitätsklinik Heidelberg);
4. Ueber die Resorption von Gitoxin und Digitoxin. Vorläufige Mitteilung von Dr HOTOVY (aus dem Forschungslaboratorium von E. Merck, Darmstadt).

Zu diesen Mitteilungen findet der Leser ca. 150 Literaturhinweise. Besonderes Interesse wird der Apotheker, Biochemiker und medizinische Analytiker dem ungefähr 400-seitigen Abschnitt über *Präparate und Drogen* entgegenbringen. Es werden Präparate von E. Merck wie auch solche von andern Firmen in kurzer, übersichtlicher Form besprochen. Diese Ausführungen bezügl. Anwendung der Präparate sind ebenfalls durch zahlreiche Literaturhinweise ergänzt.

Ein *Inhaltsverzeichnis*, ein *Verzeichnis der Indikationen* sowie ein *Literaturverzeichnis* verschaffen dem Bericht den Charakter eines handlichen Nachschlagewerkes.

W. F. RÜEDI (Genf)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 5 (1951)

SUBJECT INDEX

Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Colorimetric analysis — colorimétrie — kolorimetrische Analyse
El. = Electrolysis — électrolyse — Elektrolyse
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identification (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric and amperometric analysis — potentiométrie, conductométrie et ampérométrie — potentiometrische, konduktometrische und amperometrische Analyse
Thr. = Theoretical — théorie — Theoretisches
Th.G. = Thermogravimetric analysis — analyse thermogravimétrique — Thermogravimetrische Analyse
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Accuracy						489					
Acides gras	325										
Ag			106 197		445			210			
Ammoniac											563
Ammoniak											563
Ampérométrie									1		
Amperometry									1		
Analyse organique élémentaire						337					
Anhydride carbonique						68					
As(III)							215				
Au	321		332							277	
Azoxy					357						
Berlinerblau						525					
Bi			195							170	
Bichromat(e)											360
Bleu de Prusse						525					
Book reviews						228 334 521 603					
Br		119									
Brönsted (Concept)									345 352		

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Bücherbesprechungen						228 334 521 603					
Ca		317									
Carbon dioxide						68					
Cations (inorg.)	185 191										
Ce(IV)											360
Chinolin Gelb											27 30
Chlorat(e)											360
Chlorcyan									137		
Chlorid(e)				50							
Chlorite											368
Chlorure				50							
Chlorure de cyanogène									137		
Co										84	
Communications						522 524					
Cu	396		52 109								360
Cyanat(e)										506	
Cyanid(e)										506	
Cyanogen chloride									137		
Cyanogen halide						137 245 252					
Cyanure										506	
Dichromate											360
Eau oxygénée											360
Electrometric titrations								233	233		
Elektrometrische Methoden								233	233		
Elem. organische Analyse						337					
F				157							
Fatty acids	325										
Fe		116						1		160	48 260 268 472
Ferricyanide										506	
Ferricyanure										506	
Ferrocyanid										506	
Ferrocyanure										506	
Feste Stoffen (Nahrungsmitteln)				63							
Fettsäuren	325										
Flacons à peser						459					
Genauigkeit						489					
Gossypol					529						

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Halogencyanid						137 245 252					
Halogénure de cyanogène											
Hg				152						494	474
Hydrochinon		599									
Hydrogen peroxide											360
Hydroquinone		599									
Hydroxylamin(e)											546
Hypobromite											245
I		119 123									
Indicateur											27 30
Indicator											
Indikator											
Iodid(e)								422			252
Iodure								422			252
Jaune de quinoléine											27 30
Katione (inorg.)	185 191										
Kohlendioxyd						68					
Livres (revue)						228 334 521 603					
Methyl-oxinate										573	
Mg		313									
Ni										71	
Nicotine							222				
Niederschlag (Ausscheidung)				55							
Nitrat(e)											33 463 546
Non-saturation oléfinique											550
O						293					
Olefinic unsaturation											550
Olefinische Doppelbindungen											550
Organic elementary analysis						337					
Organic peroxides											476
Organische Peroxyden											476
Oscillographic polarography									129		
Oszillograph-Polarographie									129		
Oxidising Agents											360
Oxydants											360
Oxydationsmittel											360
Pb		584									
Permanganat(e)											360
Peroxydes organiques											476

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Persulfate											360
Persulphat(e)											360
Phosphat(e)					238 448						
Polarographie oscillographique									129		
Potentiométrie									1		
Potentiometry									1		
Précipité (séparation)				55							
Précision						489					
Prussian blue						525					
Quaestiones in Foro						128					
Quinoline Yellow											27 30
Radioactivité						427					
Radioactivity						427					
Radioaktivität						427					
Re						115					
R_F	511										
S						272 375					375
Salicylamid(e)					450						
Se			109							566	
Semimicro determination			46	46							46
Semimikromethoden			46	46							46
Si		380									
Sn				60	529						
Solids (food products)				63							
Solides (produits alimentaires)				63							
Sulfat(e)						98 102		98 102			
Sulfonamides					513	513					
Sulfoxyde						536					
Sulphoxides						536					
Te			109							569	
Thiocyanat(e) Thiozyanat								200	200	506	
Titrages électrométriques								233	233		
Tl			518								
Vanadat(e)											360
W										401	
Wägefläschen						459					
Wasserstoffperoxyd											360
Weighing bottles						459					
Zn				50 313						282	
Zr										410	

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 5 (1951)

AUTHOR INDEX

Allen, K. W., see Cheesman, G. H.
Anderson, J. R. A. and Lederer, M., Quantitative paper chromatography.
  II. The separation and gravimetric estimation of gold . . 321
  III. The separation and gravimetric determination of copper 396
Armand, M. et Berthoux, J., Etude de la formation du complexe silicomolybdique. Application au dosage du silicium dans l'aluminium . . . 380
Barnard, D. and Hargrave, K. R., Analytical studies concerned with the reactions between organic peroxides and thio-ethers
  I. Analysis of organic peroxides 476
  II. Analysis of sulphoxides . 536
Bartha, L., see Szabó, Z. G.
Belcher, R., Quinoline yellow as a reversible indicator in bromometric titrations 30
——, Quinoline yellow as a reversible indicator in hypochlorite-arsenite titrations 27
——, and West, T. S., Mercurous nitrate as a reductimetric reagent.
  I. Stoichiometry of the reaction 260
  II. The interference of the more common cations and anions in the determination of iron 268
  III. The titration of various oxidising agents 360
  IV. The determination of copper 364
  V. The titration of iron on the micro-scale 472
  VI. The determination of mercurous mercury 474
  VII. The determination of hydroxylamine and nitrates. 546
——, and ——, The determination of trace amounts of hydroquinone 599
Berthoux, J., see Armand, M.
Bertin, C., Essais d'ampérométrie et de potentiométrie par électrolyse 1
Boer, H. and Kooyman, E. C., The use of ozone as a titrimetric agent for the quantitative determination of olefinic unsaturation 550
Borrel, M. et Pâris, R., Analyse thermogravimétrique de quelques méthyl-2-oxinates métalliques 573
Carstens, C., see Kirsten, W.
Champ, P., Fauconnier, P. et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XLVIII. Dosage de l'or . . . 277
Cheesman, G. H. and Allen, K. W., An optical absorptiometric method for analyzing bromine-iodine mixtures . . . 119
De Clerq, M. et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques.
  IL. Dosage du zinc 282
  L. Dosage du tungstène . . . 401
Cozzi, D. und Vivarelli, S., Die Oxydation des Arsens (III) an der Quecksilbertropfelektrode 215

Dalen, see Van Dalen
Daudel, P., La radioactivité au service de l'analyse chimique 426
Deal, C. H., see Saylor, J. H.
DeFord, D. D., The application of the Brönsted concept to the calculation of pH in systems involving two acid-base couples
I. Systems involving two independent acid-base couples. 345
II. Systems involving two dependent acid-base couples . 352
Degens, P. N., see Gouverneur, P.
Delahay, P., Recent advances in oscillography polarography . 129
De Vries, G., see Van Dalen, E.
De Wijs, J. C., Identification of sulphonamides by X-ray powder photographs 513
Doan, U. M., see Duval, C.
Douwes, C. T. and Reith, J. F., The absorption by weighing bottles of polystyrene 459
Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques 506
LIII. Dosage des dérivés du cyanogène 506
——, et Dat Xuong, Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
XLVI. Dosage du fer 160
LII. Dosage du mercure . . 494
——, et Doan, U. M., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
LIV. Dosage du sélénium . 566
LV. Dosage du tellure . . . 569
——, see Champ, P.
——, see De Clerq, M.
——, see Duval, R.
——, see Stachtchenko, J.
Duval, R. et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
XLIV. Dosage du nickel . . 71
XLV, Dosage du cobalt . . 84
Duyckaerts, G., Quelques considérations sur les titrages électrométriques 233
Endröi, P., see Schulek, E.
Fauconnier, P., see Champ, P.
Fischer, R. B. and Sprague, R. S., The use of benzidine dihydrochloride for sulfate determination. I. Completeness of the reaction 98
——, and Wei Kuan Chen, The use of benzidine dihydrochloride for sulfate determination. II. A direct conductometric method 102
Flaschka, H. und Jakobljevich, H., Die Verwendung von Thioacetamid in der quantitativen Analyse. VIII. Die Bestimmung von Zinn . . . 60
——, IX. Die Bestimmung von Quecksilber 152
Frey, H., Bestimmung von Zink und Magnesium in vulkanisierten Gummimischungen . . 317
—— Die Bestimmung des Gesamtschwefels in vulkanisierten Gummimischungen 375
Gauguin, R., Oxydation électrochimique de l'ion thiocyanique. Application aux dosages et à l'étude des réactions . . 200
Gore, P. H. and Hughes, G. K., A qualitative micro-test for the presence of an azoxy group in aromatic substances. 357
Gouverneur, P., Schreuders, M. A. and Degens, P. N., The direct determination of oxygen in organic compounds. Investigation of some sources of error in the Schütze-Unterzaucher carbon reduction method 293
Grat-Cabanac, M., Dosage colorimétrique du fer dans l'acide phosphorique et ses sels . . 116
Hargrave, K. R., see Barnard, D.
Hegge, L. A., see Van Nieuwenburg., C. J.
Hernández-Gutiérrez, F., et Pulido-Cuchí, F., Identification et dosage de la salicylamide 450
Hughes, G. K., see Gore, P. H.
Jakobljevich, H., see Flaschka, H.
Kirsten, W., On the accuracy of organic micro-analytical methods 489
——, und Carstens, C., Über die Genauigkeit der Schwefelbestimmungsmethode nach Zimmermann 272
Kohn, M., Einwirkung der Natriumzitrate auf das Berlinerblau. 525
——, Some important moments in the development of organic elementary analysis 337
Kooyman, E. C., see Boer, H.
Larkin, M. E., see Saylor, J. H.
Lederer, M., Paper chromatography of inorganic cations II . 185

——, see Anderson, J. R. A.
——, see Walker, W. R.
Martin, E. C., The use of thiocyanic acid in paper partition chromatography.
  I. The R_F values of some common cations 511
Milner, G. W. C. and Townend, J., The determination of small amounts of lead in non-ferrous alloys 584
Monnier, D., see Rusconi, Y.
Mossel, D. A. A. and Wit, S. L., Determination of the water content of foods. III. The direct determination of total solids in liquid saccharine food products and in meat-curing brines, according to Josse-Buyze 63
Neumayer, J. J., see Sandell, E. B.
Nguyen Dat Xuong see Duval, C.
Nieuwenburg. see Van Nieuwenburg
Nijkamp, H. J., On the chromatographic determination of the volatile fatty acids C_4 to C_{10} 325
Njegovan, V. N., Über quantitative Ausscheidung der Niederschläge in der gravimetrischen Analyse 55
Norwitz, G., Electrolytic investigations.
  III. New electrolytic method for determining silver and separating silver from copper . . 106
  IV. Electrolytic determination of selenium and tellurium and the separation of copper from selenium and tellurium 109
  V. Electrolytic determination of bismuth 195
  VI. Electrolytic determination of silver after a silver chloride precipitation 197
  VII. Electrolytic determination of gold 332
  VIII. New method for the electrolytic determination of thallium 518
Nutten, A. J. and Stephen, W. I., Studies in the separation of phosphate in elementary qualitative analysis by the titanium method.
  II. Use of chromotropic acid and hydrogen peroxide for the detection of excess reagent 448
Ovenston, T. C. J., and Rees, W. T., Note on the spectrophotometric determination of iodine by extraction with organic solvents 123
Panchout, S. et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XLVII. Dosage du bismuth. 170
Pâris, R., see Borrel, M.
Pizarro, A. V., Analytische Anwendungen des Gossypols. I. Seine Verwendung zum Nachweis von Zinn (IV) 529
Pulido-Cuchí, F., see Hernández-Gutiérrez, F.
Pungor, E., see Schulek, E.
Reith, J. F., see Douwes, C. T.
Rulfs, C. L., Quantitative semimicro inorganic procedures . 46
Rusconi, Y., Monnier, D. et Wenger, P. E., Dosage physicochimique de la nicotine . . . 222
Sandell, E. B. and Neumayer, J. J., The solubility product of silver *p*-diethylaminobenzylidenerhodanate 445
Saylor, J. H., Deal, C. H., Larkin, M. E., Tavenner, M. E. and Vosburgh, W. C., A study of the lead chlorofluoride method for fluoride ion 157
Schulek, E. und Endröi, P., Verwertung der Halogencyanidbildung in der quantitativen Analyse.
  III. Über die Jodometrische Bestimmung der Hypobromite neben Hypochloriten 245
  IV. Über den Reaktionsmechanismus der Jodidoxydation mittels Hypohalogenite. Ein Beitrag zur jodometrischen Jodidbestimmung 252
  V. Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung der Chlorite neben Hypochloriten und Chloraten 368
——, und Pungor, E., Potientiometrische Bestimmung des Jodidions mittels Silbernitratlösung und umgekehrt mit Hilfe von Wasserstoffelektrode 422

—, UND —, Über die Existenz und Theorie der elektromeren Formen des Chlorcyans. Ein Beitrag zur Theorie der jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan 137

SCHREUDERS, M. A., see GOUVERNEUR, P.

SPRAGUE, R. S., see FISCHER, R. B.

STACHTCHENKO, J. ET DUVAL, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. LI. Dosage du zirconium . . 410

STEPHEN, W. I., see NUTTEN, A. J.

SZABÓ, Z. G., AND BARTHA, L., A new titrimetric method for the determination of nitrate ion. 33

TAVENNER, M. E., see SAYLOR, J. H.

TOWNEND, J., see MILNAR, G. W. C.

TRIBALAT, S., Extraction et dosage du rhénium par le chlorure de triphénylbenzylphosphonium 115

VAN DALEN, E., Beobachtung zur Absorption von Ammoniak aus einem Gasstrom 563

—, Schnelle Bestimmung von Nitrat in Lösung mittels katalytischer Reduktion mit Wasserstoff 463

—, UND DE VRIES, G., Der Nachweis des Phosphations mit Molybdänreagens und sein Verhalten in der qualitativen Analyse 238

VAN NIEUWENBURG, C. J., AND HEGGE, L. A., On the absorption of carbon dioxide by baryta in an organic solvent 68

VIVARELLI, S., see COZZI, D.

VOSBURGH, W. C., see SAYLOR, J. H.

WALKER, W. R. AND LEDERER, M., Paper chromatography of inorganic cations III 191

WEI KUAN CHEN see FISCHER, R. B.

WENGER, P. E., see RUSCONI, Y.

WEST, T. S., see BELCHER, R.

WIT, S. L., see MOSSEL, D. A. A.

QUAESTIONES IN FORO 128

BOOK REVIEWS

R. BELCHER ET A. L. GODBERT, *Les méthodes semi-micro dans l'analyse organique quantitative,* (*traduit de l'anglais par* G. MANGENEY) Paris, 1951 . . . 521

W. G. BERL (Editor), *Physical Methods in Chemical Analysis,* New York, 1950 334

G. CHARLOT, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative,* Paris, 1949. 230

G. CHARLOT ET R. GAUGUIN, *Les méthodes d'analyses des réactions en solution,* Paris, 1950 604

A. COHEN, *Rationelle Metallanalyse,* Basel, 1948 334

Economic Cooperation Administration, Office of Small Business, *Directory of U.S. Companies,* 1950 231

W. FRESENIUS UND G. JANDER (Herausgeber), *Handbuch der analytischen Chemie,* 3. Teil, Band IVb, Berlin, 1950 229

F. GALLAIS, *Chimie minérale théorique et expérimentale.* Paris, 1950 521

GMELIN'S *Handbuch der anorganischen Chemie,* Weinheim, 1950 603

P. LEBEAU ET F. TROMBE (Rédacteurs), *Les hautes températures et leurs utilisations en chimie,* Paris, 1950 231

H. LIEB UND W. SCHÖNIGER, *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleiner Substanzmengen,* Vienne, 1950 228

E. MERCK, *Jahresbericht,* 1950 . . . 694

H. MÜHLEMANN UND A. BÜRGIN, *Qualitative Arzneimittelanalyse,* Basel, 1951 335

J. TIMMERMANS, *Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds,* Amsterdam, 1950 603

P. E. WENGER ET Y. RUSCONI (Rédacteurs), *Quatrième Rapport. Réactifs pour l'analyse qualitative minérale,* Paris, 1950 . 228

COMMUNICATIONS

Congrès International de Chimie Industrielle 522

International Congress on Analytical Chemistry 524